

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Tarsila Marília de Oliveira

**Estudo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e
Ópticas do Tetraborato de Magnésio (MgB_4O_7) e do
Defeito Antissítio em Compostos
 $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$) Utilizando Cálculos de
Primeiros Princípios**

Orientador: Prof. Dr. Milan Lalic

Aracaju
2017

Tarsila Marília de Oliveira

**Estudo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e
Ópticas do Tetraborato de Magnésio (MgB_4O_7) e do
Defeito Antissítio em Compostos
 $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$) Utilizando Cálculos de
Primeiros Princípios**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Sergipe como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutora em Física

Aracaju
2017

Resumo

Nesse trabalho foi realizado um estudo teórico, baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) e um estudo do defeito tipo antissítio $\text{Bi}_\text{M}\text{O}_4$ em cristais das estruturas silenitas $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (BMO, onde $\text{M}=\text{Ge}$, Si e Ti).

As otimizações das posições atômicas e parâmetros de rede foram realizadas para todos os sistemas utilizando o funcional LDA e GGA-PBE para o MgB_4O_7 e BMO's, respectivamente. As estruturas eletrônicas e propriedades ópticas dos sistemas estudados foram calculadas utilizando o método LAPW implementado no código computacional WIEN2k. Os efeitos de correlação e troca, das estruturas eletrônicas e ópticas, foram simulados pelo recentemente desenvolvido potencial TB-mBJ, que foi mostrado ser adequado para tratamento de sistemas que possuem *gap*.

Essa tese foi dividida em duas partes. A primeira parte refere-se ao estudo do tetraborato de magnésio puro. Os cálculos da estrutura eletrônica resultaram em um valor do *gap* de 9,58 eV, bem próximo ao esperado (comparando a compostos similares). O topo da banda de valência é dominado por estados 2p dos oxigênios, enquanto o fundo da banda de condução consiste predominantemente de estados 2p do boro de coordenação trigonal com os oxigênios vizinhos (BO_3). As características propriedades ópticas foram calculadas a partir do tensor dielétrico complexo, cuja parte imaginária é diretamente proporcional ao espectro de absorção óptica verificou-se que a borda de absorção óptica é originada por possíveis transições eletrônicas entre os íons que formam a estrutura trigonal BO_3 . O espectro de absorção também indicou um caráter anisotrópico para o composto. O índice de refração, coeficiente de extinção, refletividade e a perda de energia de elétrons foram calculados na região ultravioleta até 40 eV. A segunda parte refere-se ao estudo do defeito tipo antissítio em silenitas. Os cristais foram estudados nas formas puras e com a presença de um átomo de Bi ocupando o sítio do átomo M ($\text{Bi}_\text{M}\text{O}_4$). Os defeitos foram investigados nos estados de carga $q=-1, 0, +1$. Os *band gaps* dos BMO's puros foram determinados com os valores de 3,39 eV para BGO, 3,35 eV para BSO e 3,37 eV para o BTO.

Através das análises das densidades de estados eletrônicos foi confirmado que o defeito antissítio introduz uma banda de energia situada dentro do intervalo de energias proibidas,

bandgap, formada por estados 2p dos oxigênios e 6s do defeito Bi_M . A população eletrônica dessa banda está diretamente relacionada ao estado de carga. O defeito neutro (Bi_M^0) introduz uma banda semi populada, o defeito carregado negativamente (Bi_M^{-1}) uma banda doadora e o defeito carregado positivamente (Bi_M^{+1}) uma banda aceitadora. A análise das ligações químicas confirmou que a adição (ou retirada) de um elétron do sistema sempre ocorre na banda associada ao defeito. A análise da energia de formação de defeito constatou que o defeito neutro é o energeticamente favorável, dominando assim o estado de menor energia (também chamado de estado colorido). A partir dos resultados, também foi possível associar a presença do defeito antissítio como geradora de importantes propriedades observadas nos cristais BMO's, tais como: a mobilidade de carga que ocasiona o efeito fotorrefrativo; a compreensão das transições reversíveis entre estados térmicos e o efeito fotocromico.

Palavras-chaves: DFT, propriedades ópticas, estrutura eletrônica, análise de Bader, energia de formação de defeito, defeito antissítio, tetraboratos, silenitas.

Abstract

This work represents a theoretical study, based on density functional theory (DFT), on structural, electronic and optical properties of magnesium tetraborate (MBO, MgB_4O_7) compound and of antisite Bi_MO_4 defect in $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (BMO, $M=\text{Ge, Si, Ti}$) compounds. All calculations have been realized by linear augmented plane wave (LAPW) method implemented in Wien2k computer code. The relaxation of atomic positions and lattice parameters has been performed using LDA (MBO) and PBE-GGA (BMO) exchange-correlation (XC) functional. Electronic structure, optical properties and chemical bonds were investigated using the semi-local XC potential of Tran and Blaha (TB-mBJ), which significantly improved the band gap description and optical properties of studied systems.

The thesis is divided in two parts. The first refers to study of magnesium tetraborate in pure form. Electronic structure calculations predicted a 9.58 eV band gap value, quite close to the value determined in the similar compounds. The electronic structure around the band gap is found to be dominated by the O 2p-states and 2p-states of the boron ion with trigonal coordination with neighbouring O's. Optical properties were analysed in terms of complex dielectric tensor which imaginary part is directly proportional to the optical absorption spectra. The latter is found to exhibit two prominent peaks. The lower energy peak originates from electron transitions within the trigonal $\text{B}-\text{O}_3$ structural group. Refractive index, reflectivity, extinction coefficient and energy loss were analysed in ultraviolet range (up to 40 eV) and all calculated optical properties are found to be anisotropic.

The second part presents a theoretical study upon the antisite defect Bi_MO_4 in sillenites compounds, which consists of wrong occupation of the M site by the Bi ion. Calculations were performed firstly for the pure compounds. The crystal structure has been computationally optimized and the band gaps found to be 3.39 eV, 3.35 eV and 3.37 eV for the BGO, BSO and BTO respectively. These values are in very good agreement with experimental data. Defects were investigated in $q=-1,0,1$ charge states. Electronic structure calculations demonstrated that the antisite defect introduces an energy band inside the gap formed by O 2p- and 6s- states of Bi_M ion. This band occupation is directly related to the defect charge state. The neutral defect presents a semi populated band, the positively defect a

donor band and the negatively defect an acceptor band. The Bader analysis confirmed that the electron added or removed from the host system is always localised in the area of the defect. The analysis of the defect formation energies demonstrated that the neutral defect is energetically favourable, and thus dominates the lowest thermal state of the sillenites (also called colour state). On the other hand, the charged defects are predominant in the so-called transparent thermal state of the sillenites. From the results, it was possible to associate the presence of the antisite defect with important properties observed in the BMO crystals, such as: (1) explanation of the charge mobility required to produce the photorefractive effect; (2) reversible transitions between the thermal states and (3) photocromic effect in sillenites.

Keywords: DFT, optical properties, electronic structure, Bader analysis, formation energy of defects, antisite defect, tetraborates, sillenites.

— *A vida, senhor Visconde, é um pisca-pisca. A gente nasce, isto é, começa a piscar. Quem para de piscar chegou ao fim, morreu. Piscar é abrir e fechar os olhos — viver é isso. É um dorme e acorda, dorme e acorda, até que dorme e não acorda mais [...]* A vida das gentes nesse mundo, senhor Sabugo, é isso. Um rosário de piscados. Cada pisco é um dia. *Pisca e mama, pisca e brinca, pisca e estuda, pisca e ama, pisca e cria filhos, pisca e geme os reumatismos, e por fim pisca pela última vez e morre.*

— *E depois que morre?*, perguntou o Visconde.

— *Depois que morre vira hipótese. É ou não é?*

Monteiro Lobato

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Dr. Milan Lalic por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa, pelo carinho, dedicação e atenção durante quatro anos;

Agradeço à minha mãe Regina Marília de Oliveira por todos os conselhos durante minha jornada de doutoramento;

Agradeço ao Tiago Oliva por toda dedicação e atenção nos momentos delicados relacionados ao doutorado. Obrigada por cada gesto carinho, amor, compreensão e, principalmente, por todos os momentos felizes compartilhados;

Agradeço à minha amiga Gêssica Vilela por ser minha amiga e a irmã que a vida me deu. Não tenho palavras para agradecer todo seu apoio e companheirismo durante todos esses anos;

Agradeço a minha amiga Lúcia Antonieta por sempre poder contar com ela em qualquer momento ou situação e receber seu apoio e palavras amiga;

Agradeço à minha amiga Andréia Fernandes, minha gêmea, por toda paciência e ombros nessas anos de sofrimentos compartilhados;

Agradeço à minha amiga Letícia Moscardini por ser minha companhia em muitos momentos de angústias e felicidade. Obrigada pelo apoio e incentivo que foi desde a farofa de banana até minha defesa de doutorado;

Agradeço à minha prima Priscila Oliveira por todos os momentos e palavras de apoio e companheirismo.

Agradeço ao meu amigo, e companheiro de todas as programas furados (ou não), Danilo Junot pelos momentos únicos vividos nesses anos em Aracaju. Obrigada por me permitir fazer parte de sua vida e compartilhar pensamentos que nos fizeram crescer como pessoas.

Ao Prof. Dr. Teldo Pereira por todo o apoio desde a época de graduação e por ser sempre solícito em todos os momentos acadêmicos;

Agradeço pelos litros de café compartilhados com meus companheiros da Sala 5: Claudiane Santos, Adriano Borges, Benjamim Zucolotto, Pablo Pedra, Fernando Dutra e os agregados Guilherme Martins e Thiago Xavier.

Agradeço aos amigos e colegas do grupo de pesquisa Waldeck Sotero, Cledson Santos, Osmar Machado e Afrânio Sousa pela paciência e atenção com as dúvidas e discussões.

Aos Professores Dr.Adilmo Lima, Dra. Susana Souza Lalic e Dr. Marcos Rezende por todas as considerações que levaram a conclusão desse trabalho;

Aos colegas da UFS, CAPES e CNPq.

Obrigada por terem colaborado através de apoio psicológico e científico. Foram quatro anos maravilhosos! O maior presente que ganhei desenvolvendo essa tese foram vocês em minha vida!

Sumário

Resumo	iii
Abstract	v
Agradecimentos	viii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvi
Abreviaturas	xvii
1 Introdução	2
2 Fundamentos Teóricos	6
2.1 O Problema Quântico de Muitos Corpos Interagentes	6
2.1.1 Aproximação Born-Oppenheimer	7
2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	8
2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	8
2.2.2 Equações de Kohn-Sham	10
2.3 Aproximação para o Potencial de Troca e Correlação	12
2.3.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)	12
2.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	13
2.3.3 Potencial Modificado de Becke e Johnson	14
2.4 Conjunto de Funções de Base	14
2.4.1 O Método APW	15

2.4.2	O Método LAPW	16
2.5	Tratamento da Interação Spin-Órbita no Método LAPW	17
2.6	Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas	18
2.6.1	Otimização dos Parâmetros de Rede e Posições Atômicas	18
2.6.2	Estrutura de Bandas Eletrônicas e Densidade de Estados Eletrônicos	19
2.6.3	Resposta Óptica Linear	20
2.7	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	25
2.7.1	Topologia da Densidade Eletrônica	25
2.7.2	Pontos Críticos	26
2.7.3	Cargas Atômicas	28
2.8	Tratamento de Defeitos via DFT	28
3	Estudo do Tetraborato de Magnésio	32
3.1	Motivações para o Estudo do MgB_4O_7	32
3.2	Resultados Obtidos	34
3.2.1	Cálculos das Propriedades Estruturais do MgB_4O_7	34
3.2.2	Estrutura Eletrônica do MgB_4O_7	37
3.2.3	Propriedades Ópticas do MgB_4O_7	40
3.2.4	Análise das Ligações Químicas do MgB_4O_7	43
3.2.5	Contribuições Futuras Através dos Resultados Obtidos	44
4	Estudo do Defeito tipo Antissítio nos Cristais Silenitas	45
4.1	Motivações Para o Estudo do Defeito Antissítio em cristais $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$. . .	45
4.2	Resultados dos Estudos das silenitas Puras	49
4.2.1	Propriedades Estruturais das Silenitas Puras	49
4.2.2	Estruturas Eletrônicas das Silenitas Puras	53
4.3	Resultados dos Estudos das Silenitas com a Presença do Defeito	54
4.3.1	O processo de Simulação das Estruturas Com Defeito	55
4.3.2	Comparações Entre as Estruturas Cristalinas Puras e com Defeitos	55
4.3.3	Densidade de Estados Eletrônicos dos $\text{BMO}:\text{Bi}_M^q$	57
4.3.4	Análise das Ligações Químicas em Silenitas	64
4.3.5	Energia de Formação do Defeito Antissítio em Silenitas	68
4.4	Conclusões Baseadas nos Resultados Obtidos	72

4.4.1	O Efeito Fotorrefrativo em Silenitas	72
4.4.2	O Processo Reversível do Estado Colorido para o Transparente . . .	74
4.4.3	O Efeito Fotocrômico nos Cristais Silenitas	77
4.4.4	Propriedades Fotocatalísticas nas Silenitas	78
5	Conclusões Gerais e Perspectivas	79
5.1	Conclusões	79
5.2	Perspectivas Relacionadas a Tese	81
	Apêndice A	91
	O Laboratório Virtual	91
	Apêndice B	93
	Densidades de Estados Eletrônicos dos BMO's Puros	93
	Apêndice C	97
	Análise de Bader em BMO's	97

Lista de Figuras

2.1	<i>Regiões do espaço cristalino: (I) região de esferas muffin-tin e (II) região intersticial.</i>	15
2.2	<i>Gráfico molecular do Cubano com representação dos pontos críticos: nuclear (cada um dos elementos), de ligação (pontos em vermelho), de anel (pontos em amarelo) e de gaiola (pontos em verde). Modificada de [48].</i>	27
3.1	<i>Célula unitária do MgB_4O_7.</i>	35
3.2	<i>(a) Representação esquemática para o tetraborato de magnésio e (b) (I) coordenação dos átomos de boro do tipo tetraedral ($B_{(1)}$, $B_{(3)}$) e (II) trigonal ($B_{(2)}$, $B_{(4)}$).</i>	35
3.3	<i>Estrutura de bandas do MgB_4O_7 calculada ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin na região próxima ao band gap fundamental. Os círculos em vermelho identificam os pontos de máxima energia, no topo da banda de valência (ponto Γ), e de mínima energia, no fundo da banda de condução (ponto Γ).</i>	38
3.4	<i>Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) do tetraborato de magnésio MgB_4O_7.</i>	39
3.5	<i>Parte real (esquerda) e parte imaginária (direita) do tensor dielétrico do tetraborato de magnésio para a onda eletromagnética incidente polarizada ao longo das direções cristalográficas a, b e c.</i>	41
3.6	<i>Espectro do índice de refração calculado em função da energia da radiação incidente polarizada ao longo dos dois eixos principais (esquerda) e a resposta da perda de energia do elétron (Energy loss) (direita).</i>	42

4.1	<i>Representação de formação de um defeito antissítio em que um átomo de Bi, trivalente, substituí um átomo M tetravalente (onde $M=Ge, Si, Ti$).</i>	47
4.2	<i>Diferenças entre as estruturas cristalinas simuladas dos cálculos realizados em [102] (a) e a abordagem proposta no estudo de defeito antissítio desse trabalho (b), onde há a presença do sítio tetraédrico perfeito (c) na estrutura com defeito.</i>	49
4.3	<i>Estrutura cristalina perfeita do silenitas BMO onde $M=Ge, Si, Ti$.</i>	51
4.4	<i>Otimização volumétrica obtida a partir da variação dos parâmetros de rede para o caso do BSO puro.</i>	53
4.5	<i>Densidades de estados totais (TDOS) das silenitas $BGO:Bi_{Ge}^q$ onde $q=-1, 0, +1$. A linha tracejada representa o nível de Fermi.</i>	57
4.6	<i>Densidades de estados totais (TDOS) das silenitas $BSO:Bi_{Si}^q$ onde $q=-1, 0, +1$. A linha tracejada representa o nível de Fermi.</i>	58
4.7	<i>Densidades de estados totais (TDOS) das silenitas $BTO:Bi_{Ti}^q$ onde $q=-1, 0, +1$. A linha tracejada representa o nível de Fermi.</i>	59
4.8	<i>Densidades de estados parciais (PDOS) das silenitas $BGO:Bi_{Ge}^q$ onde $q=-1, 0, +1$.</i>	60
4.9	<i>Densidades de estados parciais (PDOS) das silenitas $BMO:Bi_M^0$ onde $M=Ge, Si, Ti$.</i>	62
4.10	<i>Densidades de estados parciais (PDOS) das silenitas $BMO:Bi_M^{+1}$ onde $M=Ge, Si, Ti$.</i>	63
4.11	<i>Densidades de estados parciais (PDOS) das silenitas $BMO:Bi_M^{-1}$ onde $M=Ge, Si, Ti$.</i>	64
4.12	<i>Estrutura cristalina dos cristais BMO destacando os oxigênios próximos ao átomo de Bi_M.</i>	65
4.13	<i>Energias de formações dos defeitos Bi_{Ge}^q em função da energia de Fermi (calculada a partir do topo da banda de valência) para o composto BGO.</i>	70
4.14	<i>Energias de formações dos defeitos Bi_{Si}^q em função da energia de Fermi (calculada a partir do topo da banda de valência) para o composto BSO.</i>	70
4.15	<i>Energias de formações dos defeitos Bi_{Ti}^q em função da energia de Fermi (calculada a partir do topo da banda de valência) para o composto BTO.</i>	71
4.16	<i>Representação esquemática dos possíveis comportamentos do defeito tipo antissítio quando carregado positivamente e carregado negativamente.</i>	73

- 4.17 *Esquema representativo do processo reversível dos estados colorido para o transparente nos cristais BMO's..* 76
- 4.18 *Espectros de absorção óptica calculados para os casos do BGO e BTO com a presença do defeito antissítio. As curvas pretas represenam as contribuições dos defeitos com estados de cargas neutro, as curvas em vermelho representam as contribuições dos três defeitos ($q=-1,0,+1$) e as curvas em azul representam os espectros de absorção experimentais [121] para o BGO e BTO não dopados a temperatura ambiente.* 77

Lista de Tabelas

3.1	<i>Estados de valência e raios das esferas muffin-tin para o MgB_4O_7.</i>	34
3.2	<i>Comparação entre os valores experimentais e os valores teóricos dos parâmetros de rede referentes a estrutura cristalina do MgB_4O_7.</i>	36
3.3	<i>Comparação das coordenadas atômicas calculadas e experimentais do MgB_4O_7.</i>	37
3.4	<i>Comparação entre os estados de valência esperados do MgB_4O_7 e estados de valência calculados obtidos através da análise de Bader utilizando a DFT.</i>	43
4.1	<i>Raios das esferas muffin-tin (R_{MT}) e estados de valência dos átomos constituintes de BMO onde $M=Ge, Si, Ti$.</i>	50
4.2	<i>Comparação dos parâmetros de redes e coordenadas atômicas calculadas e experimentais das estruturas cristalinas perfeitas do BGO, BSO e BTO.</i>	52
4.3	<i>Comparação entre band gaps teóricos e experimentais para os cristais silenitas.</i>	54
4.4	<i>Distâncias de equilíbrio calculadas para os primeiros (NN) vizinhos ($O_{(6)}$), segundos (NNN) vizinhos ($O_{(5)}$), entre átomos de Bi (Bi_M^q-Bi) e as distâncias para M ($M-O_{(6)}$).</i>	56
4.5	<i>Cargas de Bader calculadas para os átomos próximos ao defeito antissítio Bi_M^q.</i>	66
4.6	<i>Diferenças de energia dentro dos band gaps para cada caso (onde Δ representa a diferença entre o nível de energia dentro do gap e a) o fundo da banda de condução (ΔC_q) e b) o topo da banda de valência (ΔV_q)) e a correlação entre cores e faixas de energia dos fótons.</i>	75

Lista de Abreviações

- APW:** Ondas Planas “Aumentadas” (*Augmented Plane Waves*)
- BGO:** Germanato de Bismuto
- BSO:** Silicato de Bismuto
- BTO:** Titanato de Bismuto
- CP:** Ponto Crítico (*Critical Point*)
- DFT:** Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)
- DOS:** Densidade de Estados (*Density of States*)
- EPR:** Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Electronic Paramagnetic Resonance*)
- ES:** Equação de Schrödinger
- GGA:** Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)
- HF:** Hellmann e Feynmann
- HK:** Hohenberg e Kohn
- KS:** Kohn e Sham
- LAPW:** Ondas Planas Lineares “Aumentadas” (*Linear Augmented Plane Waves*)
- LDA:** Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation*)
- mBJ:** Modificado Beck-Johnson
- MCD:** Dicroísmo Circular Magnético (*Magnetic Circular Dicroism*)
- MT:** Muffin-Tin
- ODMR:** Ressonância Magnética Opticamente Detectada (*Optically Detected Magnetic Resonance*)
- OSL:** Luminescência Opticamente Estimulada (*Optically Stimulated Luminescence*)
- PBE** Perdew-Burke-Ernzerhof
- PDOS:** Densidade Parcial de Estados Eletrônicos (*Partial Density of States*)
- PR:** Fotorrefrativo (*Phorrefractive*)
- QTAIM:** Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atoms In Molecules*)
- SO:** Spin-Órbita
- TB:** Tran e Blaha
- TDOS:** Densidade Total de Estados Eletrônicos (*Total Density of States*)

TL: Termoluminescência

VBM Máximo da Banda de Valência (*Valance Band Maximum*)

XC: Correlação e Troca (*Exchange Correlation*)

ZB: Zona de Brillouin

Capítulo 1

Introdução

Uma das principais bases para o desenvolvimento da indústria e tecnologia é a compreensão do comportamento dos materiais a nível atômico e molecular. Os métodos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram criados na década de 70, com objetivo de calcular as propriedades microscópicas dos sólidos cristalinos. Essa abordagem tem crescido rapidamente devido ao grande desenvolvimento tecnológico e computacional das últimas décadas, o que possibilitou a investigação de sistemas maiores e reais. Hoje é possível tratar estruturas cristalinas com um número relativamente grande de átomos por célula unitária com defeitos, superfícies, interfaces, moléculas etc. Os métodos teóricos baseados na DFT são utilizados por um grande número de pesquisadores nas áreas de química, física, ciência de materiais, engenharia química, geologia, entre outras [1]. Os métodos baseados na DFT são ferramentas computacionais cada vez mais necessários em interpretações relacionadas a compreensão de resultados experimentais.

Os tetraboratos de lítio e magnésio são conhecidos detectores de nêutrons e radiação eletromagnética, utilizados oficialmente nos vários Institutos Nucleares na Europa Central [2]. Apesar de sua grande utilização, pouco se sabe sobre sua estrutura eletrônica e seu processo de luminescência. A execução do presente trabalho pode ajudar as pesquisas experimentais a avançar nessa direção, pois o Governo Federal do Brasil planeja a construção de usinas nucleares e um reator multipropósito (em São Paulo) [3], fatos que tornam o desenvolvimento de detectores de radiação γ e de nêutrons um tema relevante.

A compreensão e controle das propriedades dos materiais tornam-se fundamentais para a evolução industrial. Outro adendo, também relacionado ao desenvolvimento da indústria, é a influência direta de defeitos nas propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais. Os

cristais do tipo sillenita, de fórmula química $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (BMO, $\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$), possuem grande parte da atenção científica devido ao seu efeito fotorrefrativo (PR). O efeito PR é utilizado em muitas aplicações, tais como, holografia de multi comprimentos de onda [4], superfície holográfica de imagens em tempo real [5, 6] processamento de informação óptica [7] etc. Além desse efeito, as silenitas apresentam atividade óptica e rotação Faraday, propriedades utilizadas para o desenvolvimento de sensores de corrente de fibra óptica (FOCS) [8, 9] e uma gama de aplicações fotocatalíticas [10, 11].

A gravação óptica em materiais fotorrefrativos requer a presença de centros fotocondutivos. Esses centros fotocondutivos são, geralmente, devido a defeitos ou impurezas, pois são eles os geradores dos níveis de energia dentro do *gap*. Eles servem como armadilhas de elétrons que, sob determinada iluminação coerente, ocasionam uma mudança das propriedades elétricas e ópticas do composto sem a presença desses centros. O estudo envolvendo a origem desses níveis de energias adicionados ao *gap* é uma tarefa crucial para a manipulação e aplicação de materiais fotorrefrativos [12].

O objetivo desse trabalho é utilizar o método baseado na DFT para estudar propriedades microscópicas (como estrutura eletrônica e propriedades ópticas), regidas pelas leis da mecânica quântica, do tetraborato MgB_4O_7 e analisar o defeito tipo antissítio $\text{Bi}_\text{M}\text{O}_4$ nos componentes silenitas $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$); pretende-se também classificar as bandas que venham a surgir dentro do *gap* fundamental, identificar os efeitos relacionados aos defeitos e desvendar a influência do defeito nas propriedades PR nesses cristais BMO.

Organização do Trabalho

O trabalho está organizado em duas partes. A parte I é constituída pela fundamentação teórica (capítulo 2) e está voltada à descrição das principais características do método teórico e computacional utilizado. Esse capítulo descreve o hamiltoniano de muitos corpos interagentes, seguido das aproximações para que o problema seja tratável numericamente. Além disso, uma breve discussão relacionada à aproximação para o potencial de troca e correlação eletrônica, uma rápida descrição do método LAPW e alguns tópicos relacionados a informações que poderão ser obtidas a partir do código computacional Wien2k. A parte II do trabalho aborda as motivações e resultados dos materiais estudados. O capítulo 3 apresenta as motivações que despertaram o interesse para os estudos do tetraborato de magnésio, MgB_4O_7 , e os resultados teóricos obtidos para o composto em sua forma pura.

O capítulo 4 apresenta as motivações para o estudo do defeito antissítio nos cristas silenitas e discute os resultados obtidos. As conclusões relacionadas aos resultados e perspectivas para futuros trabalhos são apresentadas no capítulo 5. Consta no final da tese os apêndices A, B e C referentes à descrição: do poder e tempo computacional utilizados, das estruturas eletrônicas das silenitas puras e da análise de Bader para as silenitas estudadas.

Parte I

Metodologia

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*— DFT) é uma abordagem de sucesso muito utilizada no tratamento de problemas de muitos elétrons interagentes, na DFT a variável principal do problema é a densidade eletrônica do sistema, e não mais a função de onda multieletrônica como no caso da Teoria de Hartree e Fock.

O conceito do funcional de densidade foi utilizado pela primeira vez nos artigos de Thomas e Fermi, posteriormente aperfeiçoado por Dirac [13]. Essa densidade eletrônica é gerada através de distribuições estatísticas provenientes da teoria cinética dos gases - remetendo a Drude e seus trabalhos que propunham o estudo da condução térmica e elétrica através do modelo do gás de elétron[14].

Neste capítulo será apresentada uma breve introdução sobre os conceitos que fundamentam a DFT.

2.1 O Problema Quântico de Muitos Corpos Interagentes

As propriedades de um conjunto de elétrons e núcleos interagentes são descritos, quanticamente, por uma função de onda. A equação de Schrödinger independente do tempo não relativística descrevendo um sistema composto por N elétrons e M núcleos é:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano não relativístico, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ são as coordenadas dos elétrons e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ são as coordenadas dos núcleos.

O hamiltoniano não relativístico para esse sistema será

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{r_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad (2.2)$$

onde m_i é a massa dos elétrons, $Z_{i,j}$, ϵ_0 é constante de permissividade do vácuo, e é a carga do elétron e M_i é a carga e a massa nuclear, respectivamente. Os dois primeiros termos no hamiltoniano denotam a energia cinética dos núcleos e elétrons e os três últimos, a energia potencial devido às interações de Coulomb do tipo elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, nessa ordem.

O problema representado pela equação 2.2 não pode ser resolvido de forma analítica. Uma maneira de se encontrar a solução é impondo simplificações ao hamiltoniano, de modo a transformar o sistema original de muitos corpos em um sistema fictício equivalente que seja tratável computacionalmente. A solução de problemas dessa natureza só é possível através de algumas aproximações. A primeira delas a ser considerada é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer [15].

2.1.1 Aproximação Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é baseada na relação entre as massas dos núcleos e elétrons, na qual os elétrons respondem mais rapidamente as mudanças em seu ambiente do que os núcleos. Podemos considerar os núcleos com suas posições fixas e então resolver a equação de Schrödinger para o sistema eletrônico em movimento sob efeito do potencial estático decorrente dos núcleos.

Dessa forma, a equação 2.2 pode ser reescrita como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{r_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.3)$$

Ao considerar os núcleos fixos, o termo de energia cinética nuclear, $-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{R_i}^2}{M_i}$, será

nulo e que o termo de repulsão internuclear, $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$, considerado como uma constante. Assim, o operador Hamiltoniano descreve o movimento dos N elétrons sob a ação do potencial externo dos núcleos. O Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = T + U + V_{ext}. \quad (2.4)$$

Sendo T o operador energia cinética do sistema, U a interação entre os elétrons e V_{ext} a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos.

Ainda assim, o problema apresentado na sessão 2.4 continua sem solução exata por se tratar de um problema de muitos corpos interagentes. O passo seguinte é transformar o hamiltoniano 2.4, de muitos corpos interagentes, em um conjunto de hamiltonianos que efetivamente descrevem um único corpo.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A moderna DFT surge com os trabalhos de Hohenberg e Kohn [16], e Kohn e Sham [17] em meados de 1960. Trata-se de uma maneira de resolver o problema de muitos elétrons interagentes, tomando como variável básica do problema, não a função de onda de muitos elétrons, mas sim a densidade eletrônica do sistema. Esta teoria é fundamentada por dois teoremas e nos oferece uma grande simplificação do problema, pois o foco passa de uma função de onda de muitas variáveis, definida no espaço de Hilbert, de dimensão infinita, para uma função escalar de três variáveis (x, y, z), a posição no espaço tridimensional [1].

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1: *O potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ é um funcional univocamente determinado (a menos de uma constante) pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$, existindo, assim, uma relação biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental e o potencial externo.* Portanto, como consequência do primeiro teorema, temos que o valor esperado de qualquer observável, \hat{O} , no estado fundamental, é um funcional de $\rho(\vec{r})$

$$\langle \phi | \hat{O} | \phi \rangle = O[\rho]. \quad (2.5)$$

Teorema 2: *Dada uma função densidade eletrônica qualquer, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, onde $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, sendo N o número total de elétrons, temos que:*

$$E_0[\rho] \leq E[\tilde{\rho}]$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental.

A energia total do sistema, $E[\tilde{\rho}]$, atinge um mínimo global, se e somente se $\tilde{\rho}(\vec{r})$ corresponder à verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\vec{r})$. Portanto, a densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ é aquela que minimiza o funcional da densidade $E[\tilde{\rho}]$.

Escrevendo o funcional energia como uma soma das suas componentes, que são ela:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.6)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext} d\vec{r} \quad (2.7)$$

onde $V_{ext}[\rho]$ é a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos e F_{HK} é denominado funcional universal de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho]$, no qual $T[\rho]$ é definido como funcional da energia cinética do sistema e $U[\rho]$ é o funcional da interação elétron-elétron.

Observe que o funcional $F_{HK}[\rho]$ foi definido independentemente do potencial externo. Isto significa que ele é universal. Uma vez conhecida a sua expressão matemática, podemos aplicá-lo a qualquer sistema (átomos, *clusters*, metais, proteínas etc) [18].

Esse teorema de Kohn e Sham possibilita o uso do princípio variacional para calcular a densidade do estado fundamental a partir da seguinte equação:

$$\delta(E[\rho]) = 0. \quad (2.8)$$

A minimização da energia, Eq. 2.7, sujeita a restrição $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, pode ser feita utilizando o multiplicador de Lagrange, μ :

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.9)$$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) = 0 \quad (2.10)$$

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \left(\int \rho(\vec{r}) v_{ext} d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \right) \quad (2.11)$$

$$\mu = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.12)$$

Os teoremas de Hohenberg-Kohn não nos fornecem uma forma explícita de F_{HK} . A complexidade de um problema que envolve muitos corpos está na determinação desse funcional universal.

2.2.2 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, buscando soluções para esse problema de muitos corpos, Kohn e Sham [17] propuseram substituir a energia cinética do sistema dos elétrons interagentes, por aquela de um sistema equivalente, de partículas não-interagentes. Kohn-Sham reescreveram o funcional $F_{HK}[\rho]$ de tal modo que o termo $T[\rho]$ da energia cinética pudesse ser calculado de modo exato: partindo do pressuposto da existência de um sistema não interagente que possua uma densidade eletrônica do estado fundamental igual à densidade do sistema interagente. No formalismo de Kohn-Sham, podemos escrever o funcional como:

$$E[\rho] = F_{KS} + V_{ext} \quad (2.13)$$

onde

$$F_{KS} = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.14)$$

$T_s[\rho]$ é o funcional da energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, $U_H[\rho]$ é conhecido como termo de Hartree e corresponde à repulsão coulombiana dos elétrons. O terceiro termo representa os efeitos de troca e correlação, que possui forma

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (U[\rho] - U_H[\rho]). \quad (2.15)$$

A Eq. 2.13 sugere um hamiltoniano como funcional da densidade,

$$H_{KS} = H_{KS}[\rho], \quad (2.16)$$

onde o potencial efetivo será

$$V_{ef} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.17)$$

Podemos, então, escrever uma equação, semelhante à equação de Schrödinger, para uma partícula fictícia submetida a um potencial efetivo

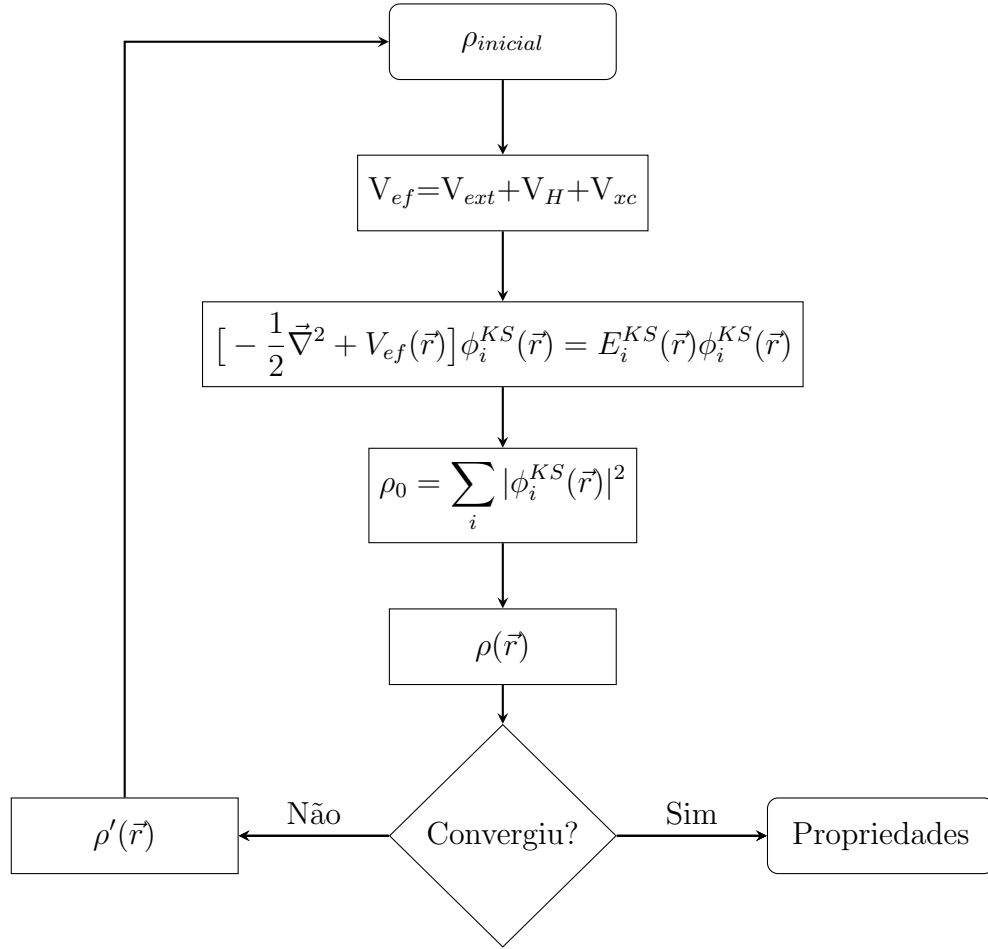
$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = E_i^{KS}(\vec{r}) \phi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (2.18)$$

que descreve um sistema de partículas fictícias, o qual está diretamente ligado ao problema real através da densidade $\rho(x, y, z)$. Portanto, a solução da Eq. 2.18 (seus autovalores e autovetores) nos permite encontrar a densidade do estado fundamental, $\rho_0(x, y, z)$:

$$\rho_0 = \sum_i |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2. \quad (2.19)$$

As equações 2.18 e 2.19 são conhecidas como equações de Kohn e Sham [17] e as funções $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ são conhecidas como orbitais de Kohn e Sham. O Fluxograma 2.1 apresenta um fluxograma para a resolução das equações de Kohn-Sham.

Inicialmente devemos supor uma densidade para iniciar o ciclo e construir o hamiltoniano. Logo após o problema de autovalores será resolvido obtendo então o conjunto de orbitais. A partir desse conjunto de orbitais uma nova densidade eletrônica será calculada. Essa nova densidade eletrônica deverá ser comparada com a densidade eletrônica inicial. Se as densidades eletrônicas convergirem, então os observáveis físicos poderão ser obtidos, caso contrário, uma nova densidade eletrônica será estabelecida e inicia-se o ciclo novamente até que a convergência seja obtida [19]-[22].



Fluxograma 2.1 – Ciclo auto consistente para a resolução das equações de Kohn-Sham.

2.3 Aproximação para o Potencial de Troca e Correlação

Para que as equações de Kohn-Sham possam ser resolvidas são necessárias aproximações em $E_{XC}[\rho]$, já que a expressão exata desse funcional não é conhecida. Encontrar um funcional de troca e correlação universal é considerado um dos maiores desafios na aplicação da teoria de KS.

2.3.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Uma das aproximações mais simples para o problema é conhecida como Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA). Essa aproximação parte da ideia de um gás uniforme de elétrons cuja densidade é constante. A solução para o potencial

de correlação e troca em um gás de elétrons é conhecida. Partindo dessa abordagem, o funcional de correlação e troca pode ser escrito:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.20)$$

onde ε_{xc} é a energia de correlação e troca de um gás de elétrons com densidade uniforme $\rho(\vec{r})$. Esse termo pode ser decomposto em duas contribuições: a energia de correlação e a energia de troca,

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})). \quad (2.21)$$

Podemos imaginar o sistema sendo dividido em pequenos e infinitesimais volumes, onde a densidade de partículas será considerada constante em cada um desses volumes. Logo, cada contribuição desses pequenos volumes será igual à energia de troca e correlação para o mesmo volume preenchido por um gás de elétrons homogêneo.

Sabe-se que essa aproximação descreve de maneira fidedigna frequências e modos vibracionais, modos elásticos e propriedades estruturais de muitos sistemas. Porém, para cálculos que envolvem estruturas não homogêneas, poderão haver erros consideráveis.

2.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

O funcional da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*), estabelecido por Perdew e Wang [23], busca melhorar a descrição dos sistemas estudados com a aproximação da densidade local. Esse funcional fornece uma melhoria na abordagem do problema da correlação quando estamos tratando sistemas não homogêneos. O funcional GGA faz uso de não apenas a informação da densidade $\rho(\vec{r})$, mas também considera a variação da mesma com a informação do gradiente da densidade de carga, $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$. Sua expressão é dada:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.22)$$

As implementações do GGA mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew[23], Becke [24] e Perdew-Burke-Ernzerhof [23].

Por não considerar apenas a densidade eletrônica, mas também o seu gradiente, a aproximação GGA tende a melhorar cálculos em sistemas não homogêneos. Apesar de

uma maior abrangência para descrever sistemas em geral, tanto a LDA quanto a GGA subestimam o *band gap* de semicondutores ou isolantes (materiais que possuem *band gap*) [25].

2.3.3 Potencial Modificado de Becke e Johnson

Buscando uma solução viável para o problema em semicondutores e isolantes, Tran e Blaha [26] propuseram uma versão modificada do potencial semi-local de Becke-Johnson (mBJ) [27] com o objetivo de melhorar os resultados da estrutura eletrônica e resposta óptica dos sistemas que possuem *band gaps* (isolantes e semicondutores [12, 30, 31]). O potencial TB-mBJ é definido como

$$\nu_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = c\nu_{x,\sigma}^{BR} + (3c - 2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}}, \quad (2.23)$$

onde $\nu_{x,\sigma}^{BR}$ é o potencial de Becke-Roussel, $\rho_{\sigma}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica, $t_{\sigma}(\vec{r})$ é a densidade de energia cinética de uma partícula com spin σ e c é dado por:

$$c = \alpha + \beta\left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d\vec{r}'\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

sendo α e β são parâmetros livres, obtidos de acordo com ajustes de resultados experimentais, e V_{cell} é o volume da célula unitária.

Vale ressaltar que tanto o potencial mBJ quanto o TB-mBJ não são funcionais de troca e correlação eletrônica, mas apenas potenciais. A partir disso, não é possível realizar a otimização dos parâmetros de rede e posições atômicas maneira autoconsistente. Deve-se, então, obter as propriedades estruturais utilizando um funcional XC, tal como LDA e GGA, e a partir da estrutura otimizada utilizar o potencial mBJ para obter as propriedades eletrônicas e ópticas, as quais serão melhores descritas.

2.4 Conjunto de Funções de Base

A escolha das funções de base é um ponto crucial quando se trata do estudo da estrutura eletrônica através da DFT. Um alvitre para a solução da Eq. 2.18 baseia-se na expansão,

em uma base conveniente, dos orbitais de Kohn-Sham, do tipo:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n c_{n\vec{k}} \varphi_{n\vec{k}} \quad (2.25)$$

onde $c_{n\vec{k}}$ são os desconhecidos coeficientes da expansão e $\varphi_{n\vec{k}}$ é a base adequada escolhida.

2.4.1 O Método APW

O método APW, (*Augmented Planes Waves*), foi desenvolvido em 1937 [29] e apresentado como solução do problema eletrônico. A região cristalina é representada como na Figura 2.1:

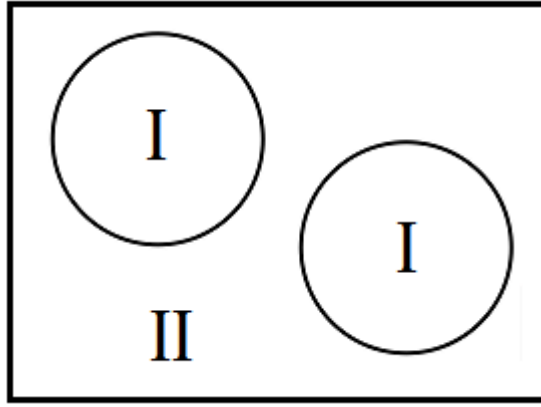


Figura 2.1: *Regiões do espaço cristalino: (I) região de esferas muffin-tin e (II) região intersticial.*

A região I é conhecida como esferas *muffin-tin* (MT) cujo o centro é localizado no núcleo do átomo. O potencial cristalino sofre grandes variações nessa região, devido a proximidade com o núcleo. Uma solução para essa região exige uma combinação de um número muito grande de ondas planas. Já na região II, região mais afastada dos núcleos, chamada de intersticial, abrange todo o espaço fora das esferas *muffin-tin*. O potencial cristalino sofre pouca variação, e por conta disso a solução da equação de pode ser expressa através de ondas planas sem um custo computacional alto.

Devido a essa divisão de regiões as funções de onda eletrônicas são descritas em dois diferentes fatores:

- 1) a função radial, $u_l^\alpha(r, E)$, que é evalente à solução da equação radial de Schrödinger com a parte esférica do potencial cristalino $\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] ru_l(r) = 0$

2) e a função que descreve a dependência angular através dos harmônicos esféricos, $Y_{lm}(\theta, \phi)$.

A função de onda do elétron então poderá ser expandida da seguinte maneira na base APW:

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(\theta', \phi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}, \quad (2.26)$$

onde S_α é a esfera *muffin-tin* para cada átomo do tipo α e I corresponde ao espaço fora das esferas MT. \vec{K} é o vetor translação da rede recíproca, \vec{k} é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin e V é o volume da célula unitária. Os ângulos θ' e ϕ' especificam a direção de \vec{r} em coordenadas esféricas.

Essa representação dual da base não garante a continuidade e suavidade da função de onda na superfície da esfera. Uma maneira de contornar esse problema é definir os coeficientes A_{lm} em termos dos coeficientes $C_{\vec{K}}$. Isso é feito através da expansão das ondas planas em harmônicos esféricos, onde os coeficientes de cada componente lm são combinados da superfície da esfera ($\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$). Mesmo assim, as funções APW ainda são descontínuas quando avaliadas as derivadas sobre a borda das esferas. Esse problema pode ser resolvido através de uma solução variacional para cada valor esperado de energia, E_l . Uma solução (autoconsistente) demanda um alto custo computacional. Esse alto custo motivou o desenvolvimento do método LAPW.

2.4.2 O Método LAPW

O LAPW (*Linear Augmented Planes Waves*) surgiu em meados da década de 70 proveniente do aperfeiçoamento do método chamado APW. Neste trabalho será utilizado o método LAPW [28] para realizar as expansões de $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Motivado pela solução do problema apresentado pela APW, o formalismo LAPW propõe a linearização da base APW. Dessa maneira a função de onda da parte radial poderá ser construída sem a dependência com a energia E , através de uma expansão em série de Taylor em torno de uma energia fixa E_0 . A expressão onde $E = E_0$ (considerando apenas o termo de ordem linear) é dada por

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E - E_0) \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \quad (2.27)$$

onde o termo $(E - E_0)$ será chamado de B_{lm} e será determinado juntamente com o coeficiente A_{lm} através das condições de contorno do problema.

É necessário estabelecer quem é E_0 . É vantajoso escolher o valor de E_0 próximo ao centro da banda do autoestado que possua caráter predominante (s, p, d e f), já que o erro de linearização da energia será menor. Define-se então um conjunto particular de energias, E_l^α .

A partir disso a função de onda do elétron em termos da base LAPW é definida como

$$\varphi_{\vec{r}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) Y_{lm}(\hat{\vec{r}})) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}, \quad (2.28)$$

onde \vec{k} é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin, \vec{K} é um vetor de translação da rede recíproca, V é o volume da célula unitária, S_α corresponde a região chamada de esfera *muffin-tin* envolvendo cada átomo do tipo α , II corresponde a região intersticial, E_l^α representa a energia no centro da banda com momento angular orbital l , $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ e $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ são coeficientes que serão obtidos a partir das condições de contorno, $Y_{lm}(\hat{\vec{r}})$ são os harmônicos esféricos, u_l^α é a solução da parte radial da equação de Schrödinger correspondente a parte esférica do potencial cristalino dentro da esfera representativa de cada átomo tipo α e $\dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)$ é a sua derivada em relação a energia.

Basicamente o método LAPW trata os estados do caroço, do semicarço e os estados da valência de forma diferenciada. O corte feito para a separação desses estados é dado normalmente com uma energia de -6.0 Ry, onde os estados abaixo dessa energia são chamados de estados do caroço. Esses estados são tratados de forma totalmente relativística nesse método. As energias entre -6.0 e -1.0 Ry são chamadas de semicarço e acima dessa energia estão os estados de valência [32]. Esses estados são tratados de maneira auto consistentemente, como apresentado no esquema do Fluxograma. 2.1.

2.5 Tratamento da Interação Spin-Órbita no Método LAPW

O acoplamento Spin-Órbita é associado à interação do momento magnético intrínseco do elétron com o momento angular orbital do mesmo. É um efeito quântico relativístico e

não possui análogo clássico [33]. Ao tratar átomos pesados, como por exemplo, o átomo de bismuto, devemos considerar os efeitos relativísticos em cálculos da estrutura eletrônica.

A problemática a ser considerada é que teremos um aumento da massa relativística do elétron (m), que dependerá de sua velocidade:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (2.29)$$

onde m_0 é a massa de repouso, v é a velocidade do elétron e c a velocidade da luz.

Esse efeito relativístico causa contração das órbitas dos elétrons de caroço, que afetam indiretamente os elétrons de valência. Os orbitais d e f terão uma expansão significativa e serão desestabilizados devido a blindagem mais eficiente da carga do núcleo pelos elétrons s e p . Os elétrons do caroço serão tratados da maneira completamente relativística. Já os elétrons de valência são tratados a partir da aproximação escalar-relativística. Nessa aproximação, o Hamiltoniano se tornará

$$H^R = H^{NR} - \frac{p^4}{8c^2} + \frac{\Delta v}{8c^2} + \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} \vec{l} \cdot \vec{s}, \quad (2.30)$$

onde H^{NR} é referente ao hamiltoniano não-relativístico ($H^{NR} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r})$), $\frac{p^4}{8c^2}$ é a correção de massa-velocidade, $\frac{\Delta v}{8c^2}$ é o termo de Darwin referente a correção da interação não-local entre o elétron e o campo de Coulomb e $\frac{1}{2c^2} \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} \vec{l} \cdot \vec{s}$ é o termo de interação spin-órbita, onde $\vec{l} \cdot \vec{s}$ são os momentos angular e de spin totais.

2.6 Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas

O formalismo matemático envolvido até agora é implementado no código computacional Wien2k [34], desenvolvido pelo grupo de Teoria Quântica e Computação da Universidade de Vienna. Neste trabalho, os cálculos apresentados foram obtidos utilizando o código Wien2k.

2.6.1 Otimização dos Parâmetros de Rede e Posições Atômicas

A otimização estrutural é um ponto crucial para a simulação computacional, pois as posições atômicas que configuram o material cristalino possuem relação direta com as

propriedades físicas microscópicas.

O primeiro ponto a se considerar é a otimização dos parâmetros de rede da estrutura estudada. A energia total será investigada em função dos parâmetros de rede $E_{Total} = E_{Total}(a_1, a_2, a_3)$. A determinação do mínimo da energia em relação ao volume também determinará os parâmetros de rede (consequentemente volume e pressão) para dada energia. Nesse trabalho foi utilizada a equação de estado de Birch-Murnaghan [35] e o seu ajuste polinomial é dado por:

$$E_{Total}(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\frac{V_0^{\frac{2}{3}}}{V} - 1 \right]^3 B_0 + \left[\frac{V_0^{\frac{2}{3}}}{V} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \frac{V_0^{\frac{2}{3}}}{V} \right] \right\} \quad (2.31)$$

B_0 é o módulo volumétrico onde a pressão é igual a 0 e B_0 é a sua derivada primeira.

O processo de minimização da energia em relação as posições atômicas consiste em calcular as forças a partir de mudanças de posições de cada núcleo numa célula unitária, respeitando a direção e o sentido das forças. Os cálculos autoconsistentes de resolução das equações Kohn-Sham são executados para cada conjunto de posições novas até encontrar a estrutura caracterizada por forças pequenas entre os núcleos.

Essa configuração de equilíbrio é obtida pela minimização da energia total, $E_{tot}(\vec{R}_i) = E_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots)$, através de:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i E_{tot} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_i} \quad (2.32)$$

onde a força sobre um átomo será mínima quando a taxa de variação da energia total em relação à posição for nula.

Esse procedimento, através do Wien2K, pode ser realizado por diferentes implementações no código como o MINI, mixing e PORT [34].

2.6.2 Estrutura de Bandas Eletrônicas e Densidade de Estados Eletrônicos

A Teoria do Funcional da Densidade nos fornece informações relacionadas à estrutura eletrônica através das soluções das equações de Kohn-Sham.

Ao tratarmos os sólidos cristalinos utilizando das condições de contorno devido a periodicidade da rede cristalina, as soluções da equação de KS terão diferentes valores de

energia para cada vetor de onda da rede recíproca \vec{k} . Para cada \vec{k} haverá um conjunto diferente de autovalores, $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ onde n determina o número de bandas de energias. Usualmente escolhe-se um caminho ao longo dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin para calcular as energias, $\varepsilon_{\vec{k}}^n$, para cada vetor \vec{k} no caminho delimitado. Essa representação das energias em função de \vec{k} é conhecida como estrutura de bandas eletrônicas.

Também podemos obter informações acerca da estrutura eletrônica através da densidade de estados (*density of states* – *DOS*), na qual se define o número de estados de um elétron por unidade de volume e por unidade de energia. A densidade de estados é expressa por:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum_n \int_{ZB} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}^n) d\vec{k} \quad (2.33)$$

onde V_{ZB} é o volume da primeira zona de Brillouin, δ é a função delta de Dirac, a integral aproxima a soma sobre todos os vetores \vec{k} na zona de Brillouin e o fator 2 está relacionado a degenerescência dos estados eletrônicos devido ao *spin*.

A densidade de estados no código Wien2k, tanto a total (TDOS) quanto a parcial (PDOS), é obtida através do programa TETRA. O método utilizado pelo programa é chamado de método dos tetraedros [37], onde a zona de Brillouin é dividida em tetraedros, sendo os vértices os pontos \vec{k} escolhidos e os valores de $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ são interpolados no interior dos tetraedros a partir dos valores exatos obtidos dos vértices.

2.6.3 Resposta Óptica Linear

A interação da radiação eletromagnética com a matéria está diretamente relacionada às propriedades ópticas observadas em sólidos. A função dielétrica descreve a resposta ocasionada por uma perturbação eletromagnética a qual depende da estrutura eletrônica do cristal [38]. A teoria da perturbação dependente do tempo nos fornece uma maneira de obter, de maneira aproximada, uma expressão da parte imaginária do tensor dielétrico, na qual o campo eletromagnético será tratado de maneira clássica e os elétrons de maneira quântica.

A incidência de um campo eletromagnético causará uma perturbação do cristal, que se encontra no estado fundamental, devido a um potencial vetorial (\vec{A}) desse campo. Essa perturbação causa transições eletrônicas entre estados ocupados e estados vazios, o

hamiltoniano que descreve esse momento é

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} + e\vec{A})^2 + V(\vec{r}) = H_0 + H_{rad} \quad (2.34)$$

onde m é a massa do elétron e , \vec{p} é o operador momento do elétron, o potencial cristalino é chamado de $V(\vec{r})$, H_0 é o hamiltoniano do estado fundamental e H_{rad} é o hamiltoniano da perturbação causada pela radiação.

O potencial vetorial na forma de onda plana será

$$\vec{A} = \vec{e}.A_0 e^{i(\vec{K}.\vec{r} - \omega t)} + c.c \quad (2.35)$$

onde $c.c$ é o termo complexo conjugado, \vec{e} é o vetor unitário da polarização, \vec{K} é o vetor de onda da radiação incidente e ω é a frequência da radiação incidente. Será considerado aqui apenas o primeiro termo, que corresponde a absorção da luz.

A probabilidade de transição, dada pela regra de ouro de Fermi, pode ser escrita como

$$w(\omega, t', \vec{k}_\nu, \vec{k}_c) = \frac{e^2}{m^2 \hbar^2} \left| \int_V \phi_c^*(\vec{k}_c, \vec{r}, t') \vec{A}.\vec{p} \phi_\nu(\vec{k}_\nu, \vec{r}, t') d\vec{r} \int_0^t dt' \right|^2 \quad (2.36)$$

onde $t' = 0$ para que os estados estejam $\varepsilon_\nu(\vec{r})$ (ocupados) e $\varepsilon_c(\vec{r})$ (vazios) e os orbitais de Kohn-Sham de condução ϕ_c e de valência ϕ_ν .

Os orbitais de Kohn-Sham de condução (e de maneira análoga para o de valência) podem ser definidos como:

$$\phi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t') = e^{-i\hbar^{-1}\varepsilon_c(\vec{k}_c)t'} u_c(\vec{k}_c, \vec{r}) e^{i(\vec{k}_c, \vec{r})} \quad (2.37)$$

onde u_ν e u_c são funções periódicas.

Considerando o termo referente a absorção da luz da equação 2.35, a definição dos orbitais de Kohn-Sham 2.37, a relação $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ para o campo incidente e substituindo em 2.36 obteremos:

$$w(\omega, t', \vec{k}_\nu, \vec{k}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \hbar^2 \omega^2} \left| \int_0^t e^{(i\hbar^{-1}(\varepsilon_c - \varepsilon_\nu - \hbar\omega)t)} \vec{e}.\vec{M}_{\nu c} dt \right|^2 \quad (2.38)$$

onde $e.\vec{M}_{\nu c}$ é um elemento de matriz do operador momento projetado na direção do campo elétrico incidente, \hbar é a constante de Plack $h/2\pi$ e E_0 é a amplitude desse campo.

A diferença entre os momentos dos elétrons é regida pela lei de conservação do momento. Baseado nisso, a diferença entre $\hbar\vec{k}_c$ e $\hbar\vec{k}_\nu$ deverá ser igual ao momento do fóton incidente, $\hbar\vec{K}$, ou seja, $\hbar\vec{k}_c - \hbar\vec{k}_\nu = \hbar\vec{K}$. O vetor de onda \vec{K} é muito pequeno quando comparado aos vetores que pertencem a primeira ZB podendo ser desprezado. Obtêm-se a relação,

$$\vec{k}_c = \vec{k}_\nu. \quad (2.39)$$

A transição direta entre bandas ocorre quando não há a mudança do vetor \vec{k} . A transição eletrônica que envolve a mudança do vetor \vec{k} é chamada de transição indireta, onde, para que haja conservação do momento, ocorre a absorção ou emissão de fônon [41]-[43].

A probabilidade de transição entre todos os estados de valência e condução, por unidade de tempo e volume será

$$W = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2 \hbar} \sum_{\nu, c} \int_{ZB} d\vec{k} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{\nu c}|^2 \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_\nu - \hbar\omega), \quad (2.40)$$

acrescido da conservação da energia contida na função delta de Dirac, δ , em que a integração é feita sobre a primeira zona de Brillouin (ZB), E_0 é a amplitude do campo elétrico, $\vec{e} \cdot \vec{M}_{\nu c}$ é um elemento de matriz do operador momento projetado na direção do campo elétrico, ε_c representa o estado ocupado na banda de valência e ε_ν representa o estado vazio na banda de condução.

A obtenção da parte imaginária da função dielétrica é dada através:

i) da identidade que relaciona a perda de energia sofrida pela radiação incidente no cristal,

$$W\hbar\omega = \frac{1}{2}\sigma E_0^2, \quad (2.41)$$

$W\hbar\omega$, com a perda de energia expressa na teoria de Maxwell, $\frac{1}{2}\sigma E_0^2$;

ii) da relação entre a condutividade elétrica σ e a parte imaginária da função dielétrica:

$$Im\varepsilon = \frac{4\pi\sigma}{\omega}; \quad (2.42)$$

e

iii) da probabilidade de transição entre todos os estados de valência e condução, por

unidade de tempo e volume:

$$W = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2 \hbar} \sum_{\nu, c} \int_{ZB} d\vec{k} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{\nu c}|^2 \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_\nu - \hbar\omega), \quad (2.43)$$

Podemos, então, escrever a parte imaginária da função dielétrica, como sendo:

$$Im\varepsilon(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{\nu, c} \int_{ZB} d\vec{k} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{\nu c}|^2 \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_\nu - \hbar\omega). \quad (2.44)$$

Para meios anisotrópicos a resposta do sistema depende da direção do campo elétrico aplicado em relação aos eixos cristalinos [39]. A grandeza $Im\varepsilon(\omega)$ é, então, um tensor simétrico de segunda ordem o qual é possível diagonalizar escolhendo um conjunto de três direções perpendiculares entre si, designadas de eixos principais [40]. Reescrevendo a parte imaginária da função dielétrica na forma tensorial, teremos:

$$Im\varepsilon(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{\nu, c} \int_{ZB} d\vec{k} |\langle \phi_{c\vec{k}} | \vec{e}_i \cdot \vec{p} | \phi_{\nu\vec{k}} \rangle \langle \phi_{c\vec{k}} | \vec{e}_j \cdot \vec{p} | \phi_{\nu\vec{k}} \rangle| \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_\nu - \hbar\omega). \quad (2.45)$$

Constantes Ópticas

As funções escalares dependentes da frequência da radiação incidente também são chamadas de constantes ópticas. Essas constantes são definidas como coeficientes mensuráveis (ex: reflexão, refração e absorção) [40].

A parte real da função dielétrica pode ser obtida através das relações de Kramers-Kronig, que conectam a parte real de uma função complexa analítica a uma integral contendo a parte imaginária da função (definida na sessão anterior):

$$Re\varepsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij} + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega' Im\varepsilon_{ij}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.46)$$

onde a integral acima é uma integral de Cauchy e \wp denota o seu valor principal.

Dessa forma, podemos, então, determinar todas as outras propriedades e constantes ópticas que são dependentes da frequência da radiação incidente no material em estudo.

Devido à conexão que existe entre propriedades eletromagnéticas e ópticas do sólido é possível verificar que o índice de refração é uma grandeza complexa devido à solução da

equação de onda, na ausência de efeitos magnéticos:

$$\hat{n}^2(\omega) = \varepsilon(\omega) \frac{4\pi\sigma}{\omega} i \quad (2.47)$$

onde ε é a constante dielétrica do meio, σ é a condutividade e ω a frequência angular. Podemos escrever essa equação em termos da sua parte real e complexa:

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) - ik(\omega) \quad (2.48)$$

onde n representa a parte real chamada de *índice de refração*. Ele está relacionado a mudança na velocidade de fase e ângulo de propagação; k representa a parte imaginária chamada de *coeficiente de extinção*, a qual está relacionada com a taxa de energia da onda que é absorvida ao penetrar o material. Se elevarmos ao quadrado a equação 2.48 e compararmos com a Eq. 2.47 obteremos resultados importantes que conectam as constantes elétricas e ópticas:

$$\varepsilon(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (2.49)$$

e

$$\sigma(\omega) = \frac{nk\omega}{2\pi}. \quad (2.50)$$

Considerando o caráter anisotrópico do meio [44], mostra-se que:

$$n_{ij}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ij}(\omega)| + \text{Re}\varepsilon_{ij}(\omega)}{2}} \quad (2.51)$$

e

$$k_{ij}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ij}(\omega)| - \text{Re}\varepsilon_{ij}(\omega)}{2}}. \quad (2.52)$$

O coeficiente de refletividade pode ser obtido a partir da parte imaginária do tensor dielétrico ou das equações (2.51) e (2.52),

$$R_{ij}(\omega) = \frac{(n_{ij} - 1)^2 + k_{ij}^2}{(n_{ij} + 1)^2 + k_{ij}^2}. \quad (2.53)$$

Essa equação é conhecida como equação de Beer e determina o coeficiente de reflexão entre o meio e o vácuo.

2.7 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

Desenvolvida por Richard F. W. Bader, a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM - *quantum theory of atoms in molecules*) – ou teoria de Bader – baseia-se na densidade eletrônica para obter a topologia de um sistema. A partir da análise da densidade eletrônica pode-se obter uma série de propriedades químicas envolvendo o sistema estudado, tais como: estrutura química, caracterização de ligação química, capacidade de transferência de grupos funcionais, reatividade química etc.

2.7.1 Topologia da Densidade Eletrônica

A topologia da densidade eletrônica produz um mapeamento fiel de conceitos moleculares, dos átomos, das ligações e estrutura [46, 47].

O chamado "ponto crítico" (CP) na densidade eletrônica é um ponto no espaço em que as primeiras derivadas da densidade desaparecem isto é:

$$\nabla\rho = \mathbf{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} \rightarrow \begin{cases} = \vec{0} & \text{(nos pontos críticos e no } \infty) \\ \neq \vec{0} & \text{(geralmente em todos os outros pontos)} \end{cases}$$

onde o operador gradiente é igual a zero e não apenas a sua soma.

Através da análise da trajetória do gradiente é possível distinguir entre um mínimo e máximo local (ou ponto de sela e considerarmos a segunda derivada). Existem nove segundas derivadas de $\rho(\vec{r})$ que podem ser arranjadas em uma matriz chamada 'matriz Hessiana', que quando avaliada em um dado ponto CP pode escrita como [48]

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (2.54)$$

A matriz Hessiana da densidade, 2.54, é uma matriz real e simétrica, pode ser diagonalizada e avaliada em qualquer ponto no espaço. A diagonalização de $\mathbf{A}(\mathbf{r}_c)$ é equivalente a rotação das coordenadas do sistema $\mathbf{r}(x, y, z) \rightarrow \mathbf{r}(x', y', z')$. Essa rotação é obtida via transformação unitária, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}\mathbf{U}$, onde \mathbf{U} é uma matriz unitária construída a partir de

um conjunto de três equações de autovalores $\mathbf{A}\mathbf{u}_i = \lambda_i\mathbf{u}_i$ ($i=1,2,3$) em que u_i é o vetor de i -ésima coluna (autovetor) em \mathbf{U} . Através transformação de similaridade $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda}$ a matriz Hessiana é diagonalizada e pode ser escrita explicitamente como:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

onde λ_1, λ_2 e λ_3 são as curvaturas da densidades com respeito aos três eixos de coordenadas (x', y', z') . Uma propriedade importante da Hessiana é que o traço é invariante as rotações das coordenadas do sistema. O traço da matriz Hessiana da densidade é conhecido como o Laplaciano da densidade, definido como

$$\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.56)$$

para $x = x'$, $y = y'$ e $z = z'$.

Essencialmente o laplaciano é um operador de segunda derivada e seu sinal indica regiões de concentração local de cargas eletrônicas [49].

2.7.2 Pontos Críticos

Os pontos críticos são classificados de acordo com seus *raking* (ω) e assinaturas (σ) e são representados por (ω, σ) . O *raking* é o número de curvaturas não-zero de ρ no PC. Um ponto crítico que possua $\omega < 3$ é matematicamente instável e irá desaparecer ou bifurcar sob pequenas perturbações da densidade causada por movimentos nucleares. A presença desse tipo de ponto crítico indica mudança na topologia da densidade e, conseqüentemente, uma mudança na estrutura molecular. Por essa razão, pontos críticos onde $\omega < 3$ não possuem equilíbrio de distribuição de carga e próximo sempre será $\omega = 3$. A assinatura é a soma algébrica dos sinais das curvaturas. Ou seja, cada uma as três curvaturas contribuem ± 1 dependendo da curvatura (positiva ou negativa) [48].

Há quatro tipos de pontos críticos estáveis que possuem três autovalores não-zeros (ilustrados na Figura 2.2):

- **(3,-3) Três curvaturas negativas:** ρ é um máximo local e possui todos os auto-

valores negativos (PC nuclear);

- **(3,-1) Duas curvaturas negativas:** ρ é um máximo no plano definido por dois autovalores negativos e um positivo (PC de ligação);
- **(3,+1) Duas curvaturas positivas:** ρ é um mínimo no plano definido por dois autovalores positivos e um negativo (PC de anel);
- **(3,+3) Três curvaturas positivas:** ρ é um mínimo local e possui todos os autovalores positivos (PC de gaiola).

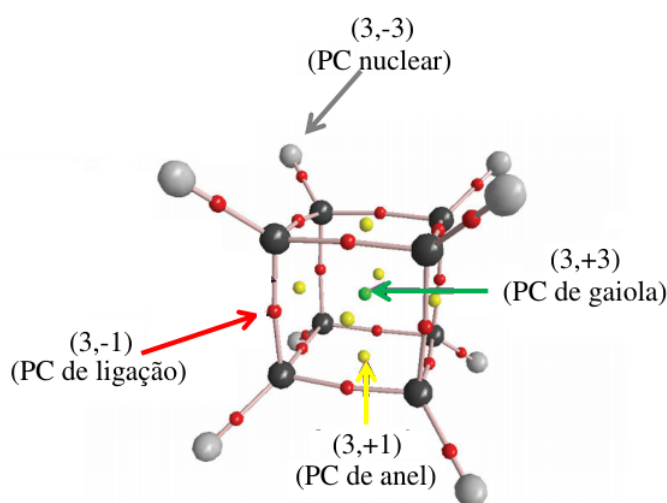


Figura 2.2: Gráfico molecular do Cubano com representação dos pontos críticos: nuclear (cada um dos elementos), de ligação (pontos em vermelho), de anel (pontos em amarelo) e de gaiola (pontos em verde). Modificada de [48].

O Laplaciano da Densidade Eletrônica no Ponto Crítico

O laplaciano no ponto crítico de ligação é a soma das três curvaturas da densidade (Eq. 2.49). Os autovalores λ_1 e λ_2 são perpendiculares a ligação e possuem valores negativos. Já λ_3 , situa-se ao longo da ligação e possui valor positivo. As curvaturas negativas medem a extensão à qual a densidade é concentrada ao longo da ligação e a curvatura positiva mede a extensão que é depletada na região da superfície interatômica e concentrada nas bacias atômicas.

Em uma ligação covalente as duas curvaturas negativas são dominantes e ${}^1\nabla^2\rho_b < 0$, por exemplo, $\nabla^2\rho_b = -1.1 \text{ au}$ para uma típica ligação C–H. Nesse caso, as curvaturas dominantes são λ_1 e λ_2 . Para esse tipo de situação a razão $|\lambda_1|/\lambda_3$ é maior do que 1.

¹ ρ_b caracteriza a densidade eletrônica no ponto crítico de ligação

Em contraste, em ligações de camada fechada, por exemplo do tipo iônica, ligações de hidrogênio ou interações de van der Walls, a interação é caracterizada pela depleção da densidade na região de contato dos dois átomos e $\nabla^2 \rho_b > 0$. Nesse caso, a curvatura dominante é λ_3 . Logo, a razão $|\lambda_1|/\lambda_3$ é menor do que 1.

2.7.3 Cargas Atômicas

A população total eletrônica de um átomo em uma molécula é obtida por

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.57)$$

A partir da população total, podemos obter a carga eletrônica líquida, ou também conhecida como carga de Bader. Delimita-se o átomo através de regiões onde o valor da densidade eletrônica torna-se inferior a $0,001 \text{ a.u.}$. A partir dessa delimitação, Ω , é possível conter praticamente toda a carga eletrônica e manter a representação de volume atômico de van der Waals. A carga atômica então será dada por

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) \quad (2.58)$$

onde Z_{Ω} é a carga nuclear.

A carga incluída dentro do volume de Bader é uma boa aproximação à carga eletrônica total de um átomo. A distribuição de carga pode ser usada para determinar momentos multipolares de átomos ou moléculas interagentes. A análise de Bader também tem sido usada para definir a dureza dos átomos, que pode ser usada para quantificar o custo da remoção da carga de um átomo [50].

2.8 Tratamento de Defeitos via DFT

Como discutido anteriormente, métodos baseados na DFT utilizam a periodicidade cristalina, e suas condições de contorno, para solucionar as equações de Kohn-Sham. A presença de defeitos causa quebra na periodicidade da rede cristalina.

O chamado método da supercélula consiste em construir uma nova célula unitária (chamada de supercélula). A construção de tal supercélula incluirá o defeito e manterá

a periodicidade cristalina. Condições de contorno periódicas poderão ser aplicadas à supercélula de maneira que esta seja reproduzida por todo o espaço, pois essa nova célula, supercélula, fará o papel de célula unitária. A supercélula construída deverá ser grande o suficiente, para que não haja interação entre os defeitos introduzidos, e ao mesmo tempo suficientemente pequena, para que seja possível a resolução numérica do problema KS. Dessa maneira, torna-se possível calcular as propriedades do cristal com a inclusão do defeito. Como por exemplo estruturas eletrônicas, propriedades ópticas etc.

Existem vários tipos de perturbações na estrutura ideal cristalina, essas perturbações (chamados de defeitos cristalinos) podem ser classificadas em relação a: a) de natureza química, b) natureza estrutural ou c) uma mistura de a e b. No primeiro caso, a, os sítios atômicos ideais do cristal são ocupados por átomos diferentes dos átomos pertencentes a estrutura cristalina perfeita, ou seja, ocorre uma desordem composicional. No segundo tipo de perturbação, b, todos os átomos do cristal ideal estão presentes, mas não ocupam as posições regulares do cristal e será este o tipo de defeito abordado neste trabalho.

Bastante comum em materiais compostos por mais de um tipo de átomo, o defeito de antissítio ocorre quando um átomo de uma espécie química ocupa o sítio de um átomo de espécie química diferente [51].

Algumas propriedades dos materiais são frequentemente controladas por defeitos e impurezas. Nos últimos anos, os cálculos de primeiros princípios têm feito contribuições importantes para esse conhecimento.

Um dos pontos centrais de investigações teóricas abordando defeitos baseia-se na busca pela compreensão das estabilidades termodinâmicas dos sistemas envolvidos. Esses estudos envolvem, por exemplo, a determinação das energias de formações de defeitos (que determinam as estabilidades dos defeitos nos materiais) e as energias de transição termodinâmica entre os diferentes estados de carga possíveis de defeitos eletricamente ativos [53, 54].

A determinação da probabilidade de formação de um defeito em um cristal é realizada através da energia de formação do defeito.

A energia de formação de um defeito pode ser descrita por [55]

$$E_f(A_B) = E_T(P + A_B) - E_T(P) - \mu_A + \mu_B + q(E_{VBM} + E_F + \Delta V^{(q)}) \quad (2.59)$$

onde $E_f(A_B)$ é a energia de formação para o defeito A_B (onde o átomo A ocupa o sítio do

átomo B), $E_T(P + A_B)$ é a energia total do sistema com defeito, $E_T(P)$ é a energia total do sistema puro, μ_A e μ_B são os potenciais químicos dos átomos envolvidos na criação do defeito, q é o estado de carga do defeito, E_{VBM} é a energia do topo da banda de valência, E_F é a energia de Fermi em relação ao topo de valência e $\Delta V^{(q)}$ é o alinhamento do potencial de referência da supercélula com defeito carregado com o potencial da supercélula do cristal perfeito.

O potencial químico, μ_a é definido como a derivada da energia livre de Gibbs relacionada ao número de átomos da espécie do tipo A , n_A :

$$\mu_A = \frac{\delta G}{\delta n_A}. \quad (2.60)$$

Em equilíbrio termodinâmico, como em cálculos DFT, μ_A pode ser considerado como a energia livre por partícula (*per atom*). Os limites do potencial químico podem ser estimados com base na energia total por átomo a partir de cálculos para estrutura mais estável encontrada na natureza. O alinhamento do potencial ocorre porque a posição do VBM da supercélula contendo defeito é diferente daquela relacionada à supercélula perfeita². As estruturas de banda das supercélulas são deslocadas por uma quantidade de energia influenciada pela presença do defeito.

Vários métodos têm sido propostos para alinhar o VBM de um cristal perfeito e um cristal com defeito [55]-[58]. Um dos métodos frequentemente utilizado, e adotado nesse trabalho, é a correção do VBM através do menor nível de energia da banda de valência [59]. O desalinhamento é ocasionado pela carga, q . Apesar da influência da carga na estrutura eletrônica do sistema, alguns estados não devem ser influenciados. É utilizado para esse alinhamento, $\Delta V^{(q)}$, o menor nível de energia, ou seja, o mínimo da banda de valência, que corresponde aos autoestados que não devem ter sido influenciados pela presença do defeito. De maneira mais precisa, avalia-se a diferença entre os menores autovalores relacionados ao ponto do mínimo da banda de valência.

²a magnitude desta diferença depende do estado de carga

Parte II

Motivações para os Estudos e Resultados Obtidos

Capítulo 3

Estudo do Tetraborato de Magnésio

3.1 Motivações para o Estudo do MgB_4O_7

A área de dosimetria de estado sólido baseia-se principalmente em duas técnicas experimentais: a termoluminescência (TL) e a luminescência opticamente estimulada (*Optically Stimulated Luminescence* – OSL) [60, 61]. Ambas técnicas são baseadas no processo de excitação e captura dos elétrons e buracos criados pela radiação ionizante e armazenados posteriormente nos defeitos da matriz da rede cristalina do material. Após uma estimulação controlada, seja ela térmica (TL) ou óptica (OSL), os elétrons e buracos são liberados das suas “armadilhas” e recombinados retornando a seus centros originais [62, 63]. Esse processo resulta em luminescência do material cuja intensidade da luz é proporcional a energia depositada pela radiação incidente. Este é o princípio básico de funcionamento de detectores TL e OSL da radiação.

Embora exista uma gama de materiais utilizáveis para TL e OSL, ainda há demanda para os novos materiais configurados para aplicações específicas, como dosimetria de nêutrons, por exemplo. Isso se deve ao fato de que um número limitado de materiais está disponível para este propósito por causa, na maior parte, da exigência de que o detector pessoal deve possuir número atômico efetivo próximo ao do tecido humano ($Z_{eff}=7,4$). Somente dois deles são utilizados comercialmente para dosimetria OSL: alumina dopada com carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) e óxido de berílio (BeO) [61, 64]. Nenhum dos dois possui seção de choque suficientemente alta para interação com nêutrons e, conseqüentemente, não podem ser usados como detector dos mesmos. Para este propósito, estes compostos têm que ser dopados com átomos que contenham núcleos capazes de converter os nêutrons incidentes

em partículas carregadas, como ^6Li ou ^{10}B [65]. Embora esta solução seja satisfatória para fins comerciais [66], detectores muito mais sensíveis poderiam ser confeccionados se os materiais que contém ^6Li ou ^{10}B como constituintes regulares da sua estrutura fossem empregados. Essa condição direciona o desenvolvimento de novos materiais baseados nos compostos MgB_4O_7 ($Z_{eff}=8.5$) e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($Z_{eff}=7.3$) para serem usados como detectores de nêutrons.

O primeiro detector baseado em MgB_4O_7 por TL foi desenvolvido na década de 90 pela Dra Mirjana Prokic, no Instituto de Ciências Nucleares “Vinca” em Belgrado, República Sérvia [2]. Os dosímetros termoluminescentes de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ são ainda utilizados como detectores oficiais neste Instituto [67], bem como em vários outros na Europa Central [68, 69].

Nas últimas décadas foram publicados diversos trabalhos experimentais sobre detectores baseados em MgB_4O_7 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e dopados com várias impurezas que servem como centros de luminescência [70] - [80]. Todos esses trabalhos exploram o efeito da luminescência estimulada após a irradiação da amostra (γ ou nêutrons) estudando a intensidade e energia dos picos de emissão em função da dose absorvida, concentração dos dopantes ou métodos de preparação do material. Apesar de grande o número de estudos em literatura sobre as propriedades dosimétricas do MgB_4O_7 , há necessidade de estudos que descrevam, por exemplo, os processos que originam as emissões TL/OSL. Pouco se sabe sobre a estrutura eletrônica desses materiais, sendo então de grande valia a execução de um estudo teórico que ajudaria a entender o que ocorre no nível atômico, como por exemplo: qual é a estrutura local em volta dos centros luminescentes, qual é a estrutura eletrônica dos compostos, sua resposta óptica etc. O conhecimento dessas características, governadas por leis da mecânica quântica, é essencial para a compreensão sobre o funcionamento dos detectores, para a sua eficiente manipulação e para o desenvolvimento de novos detectores com propriedades superiores.

3.2 Resultados Obtidos

A obtenção das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas foi realizada de maneira autoconsistente utilizando o método LAPW implementado no código computacional Wien2k [34], que se baseia na teoria do funcional da densidade (DFT). Algumas informações detalhadas, sobre o poder computacional necessário utilizado na obtenção desses cálculos, constam no Apêndice A ao final dessa tese.

3.2.1 Cálculos das Propriedades Estruturais do MgB_4O_7

As expansões das funções de onda dentro das esferas atômicas tiveram o valor máximo do momento angular fixado em $l_{max}=10$. O parâmetro de corte para a expansão das ondas planas na região intersticial foi limitado em $RK_{max}=7$. O número de pontos \vec{k} utilizados na primeira zona de Brillouin foi igual a 8, para o cálculo de estrutura de bandas, e 27 para o cálculo das propriedades ópticas. Todos os cálculos foram convergidos levando-se em conta variações de 0,0001, tanto para a energia total do sistema quanto para a transferência de carga. Os raios das esferas *muffin-tin*, R_{MT} considerados nos cálculos para os átomos e os estados eletrônicos de valência de interesse do tetraborato de magnésio são apresentados abaixo na Tabela 3.1. A fim de separar os estados eletrônicos de caroço dos estados de valência, foi adotada uma energia de “corte” padrão, de valor -6,0 Ry. Os efeitos de troca e correlação foram tratados pela aproximação do gradiente generalizado de Perdew *et al.* [23]. Para os cálculos de estrutura eletrônica e propriedades ópticas, os efeitos de correlação e troca foram levados em conta utilizando o funcional semi-local de Becke-Johnson, recentemente modificado e desenvolvido por Tran e Blaha (TB-mBJ) [26].

Tabela 3.1: *Estados de valência e raios das esferas muffin-tin para o MgB_4O_7 .*

	Estados de Valência	R_{MT} (u.a.)
Magnésio	$2s^2$	1,7
Boro	$2s^2, 2p^1$	1,15
Oxigênio	$2s^2, 2p^4$	1,3

O tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) possui estrutura cristalina do tipo ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbca$ e sua célula unitária (Fig. 3.1) contém 96 átomos, onde há 4 átomos de boro em diferentes posições cristalográficas $B_{(1)}$, $B_{(2)}$, $B_{(3)}$ e $B_{(4)}$. Na

Fig. 3.2 temos uma (a) representação esquemática para o tetraborato de magnésio onde existem (b) duas coordenações distintas de complexos de boro-oxigênio: o grupo trigonal ($B_{(1)}$, $B_{(3)}$) e o grupo tetraedral ($B_{(2)}$, $B_{(4)}$).

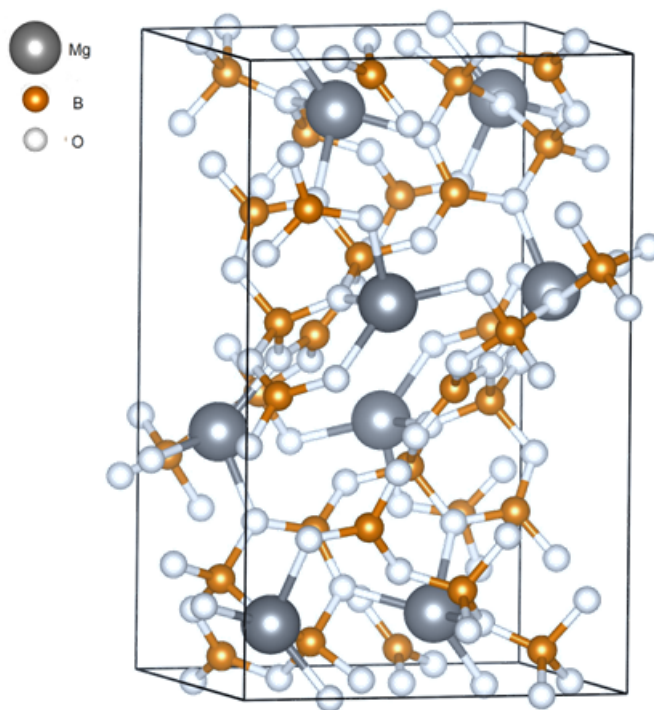


Figura 3.1: Célula unitária do MgB_4O_7 .

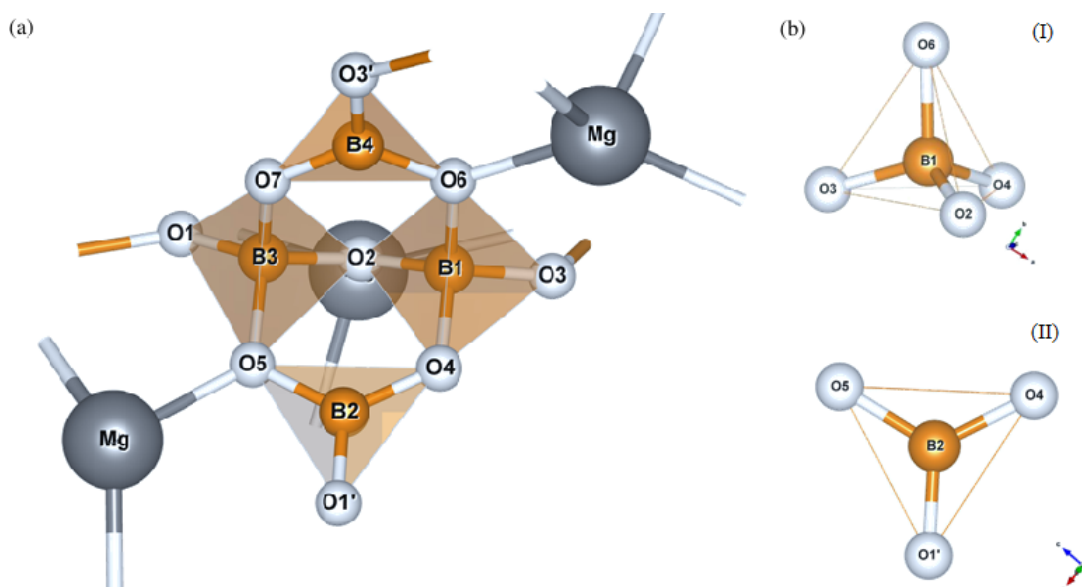


Figura 3.2: (a) Representação esquemática para o tetraborato de magnésio e (b) (I) coordenação dos átomos de boro do tipo tetraedral ($B_{(1)}$, $B_{(3)}$) e (II) trigonal ($B_{(2)}$, $B_{(4)}$).

A otimização dos parâmetros de rede do tetraborato de magnésio foi obtida através da colaboração com o Prof. Dr. Mikhail Brik e seu grupo de pesquisa do Instituto de

Física da Universidade de Tartu na Estônia. Os cálculos foram realizados através do software CASTEP que utiliza DFT com funções de ondas planas em todo espaço cristalino e substitui o potencial dos elétrons nucleares por um pseudopotencial suavizado. Os critérios de convergência para os cálculos foram de 0,00001 eV/átomo para a energia e 0,03 eV/Å para as forças máximas. Os pontos \vec{k} foram escolhidos 4 x 4 x 7. A comparação referente aos parâmetros de rede da estrutura cristalina pode ser feita através da Tabela 3.2, na qual são mostrados os valores experimentais e os valores teóricos obtidos através da otimização da estrutura cristalina. Os resultados obtidos mostram que o volume da estrutura otimizada possui valores próximos, 0,6% menor em relação ao volume medido experimentalmente [81].

Tabela 3.2: *Comparação entre os valores experimentais e os valores teóricos dos parâmetros de rede referentes a estrutura cristalina do MgB_4O_7 .*

	a	b	c	Volume
Experimental [81]	13,728 Å	7,969 Å	8,616 Å	942,575 Å ³
Teórico (LDA)	13,740 Å	7,950 Å	8,570 Å	937,110 Å ³
Teórico (GGA)	14,001 Å	8,219 Å	8,795 Å	1012,077 Å ³

Após a conclusão da otimização dos parâmetros de rede, iniciou-se o processo de relaxação das posições atômicas da célula unitária. As posições nucleares são movidas de modo que as forças sentidas pelos átomos sejam mínimas, inferiores a 2,0 mRy/u.a, como descrito na seção 2.5.1.

A Tabela 3.3 apresenta a comparação entre as posições atômicas obtidas e as experimentais da literatura [81]. Comparando os resultados a partir da Tabela 3.3 é possível verificar que os dados obtidos com a otimização computacional possuem boa concordância com os dados experimentais.

Tabela 3.3: Comparação das coordenadas atômicas calculadas e experimentais do MgB_4O_7 .

Coordenadas Atômicas (<i>Bohr radius</i>)									
Átomo	Experimental [81]			Teórico (LDA)			Teórico (GGA)		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Mg	0,1110	0,1158	0,1021	0,1116	0,1173	0,1009	0,1136	0,1224	0,1050
B ₍₁₎	0,0666	0,4330	0,2945	0,0671	0,4339	0,2952	0,0673	0,4289	0,2962
B ₍₂₎	0,2358	0,5440	0,3345	0,2354	0,5401	0,3331	0,2347	0,5324	0,3393
B ₍₃₎	0,1657	0,4780	0,0734	0,1653	0,4828	0,0719	0,1657	0,4863	0,0779
B ₍₄₎	0,0361	0,6820	0,1311	0,0334	0,6795	0,1320	0,0349	0,6762	0,1407
O ₍₁₎	0,1939	0,0973	0,4280	0,1928	0,0922	0,4278	0,1947	0,0820	0,4343
O ₍₂₎	0,1071	0,3575	0,1582	0,1074	0,3595	0,1579	0,1085	0,3616	0,1587
O ₍₃₎	0,0078	0,3318	0,3992	0,0116	0,3288	0,3986	0,0118	0,3206	0,3911
O ₍₄₎	0,1476	0,4934	0,3952	0,1476	0,4934	0,3947	0,1474	0,4828	0,3983
O ₍₅₎	0,2522	0,5271	0,1770	0,2517	0,5332	0,1748	0,2512	0,5333	0,1831
O ₍₆₎	0,0048	0,5817	0,2530	0,0038	0,5791	0,2543	0,0049	0,5753	0,2603
O ₍₇₎	0,1116	0,6361	0,0430	0,1106	0,6351	0,0446	0,1108	0,6349	0,0540

3.2.2 Estrutura Eletrônica do MgB_4O_7

Estrutura de Bandas

A estrutura eletrônica do tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) foi estudada e determinada teoricamente por meio da DFT. Devido ao ineditismo do trabalho, não há publicações e referências de estudos experimentais relacionados à estrutura eletrônica, bem como o valor de seu *band gap*, impossibilitando, assim, a comparação com os dados teóricos apresentados.

A estrutura de bandas foi calculada ao longo de caminhos que contém um maior número de pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin, $Z \rightarrow T \rightarrow Y \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow R \rightarrow U \rightarrow \Gamma$. A Fig. 3.3 apresenta a estrutura de bandas na região próxima ao *gap* do MgB_4O_7 obtida utilizando o potencial de troca e correlação de TB-mBJ.

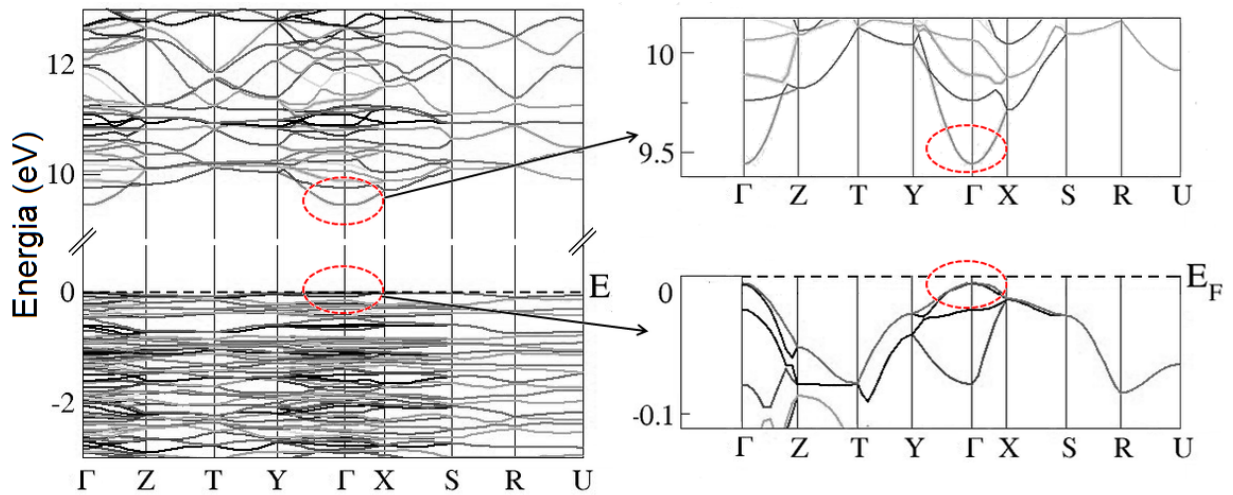


Figura 3.3: *Estrutura de bandas do MgB_4O_7 calculada ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin na região próxima ao band gap fundamental. Os círculos em vermelho identificam os pontos de máxima energia, no topo da banda de valência (ponto Γ), e de mínima energia, no fundo da banda de condução (ponto Γ).*

O zero de energia é referente ao nível de Fermi (E_F). As bandas de energia localizadas abaixo do nível de Fermi correspondem aos estados de valência do material, já os estados localizados acima do nível de Fermi são chamados de estados de condução. A parte à direita da Figura 3.3 mostra um esquema para identificar a região de máxima energia (ponto Γ) na banda de valência e de mínima energia (ponto Γ) na banda de condução. Essas regiões são importantes quanto à predição da natureza (se o *gap* é direto ou indireto) e do tamanho (se o material é semicondutor ou isolante) do *band gap* de energia do material.

A largura do *gap*¹ determina se uma substância é um condutor, isolante ou semicondutor. De acordo com os resultados da Figura 3.3, o tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) é um material isolante com um amplo *band gap* de energia de 9,15 eV. No isolante, a largura do *gap* é grande e poucos elétrons poderão ser excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução.

Quanto à natureza do *gap* de energia, os resultados indicam que o tetraborato de magnésio possui o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução localizados no mesmo ponto Γ , assim o *band gap* para o MgB_4O_7 é classificado como direto $\Gamma \rightarrow \Gamma$, como mostrado na Figura 3.3. O espectro fundamental de absorção óptica pode ser avaliado por ser inicialmente gerado a partir de transições eletrônicas do tipo diretas entre bandas.

¹Conhecido também como banda proibida, é a separação entre as bandas de condução e de valência.

Densidade de Estados do MgB_4O_7

A densidade total de estados (TDOS) e a densidade parcial de estados (PDOS) do tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) foram calculadas utilizando o mesmo potencial de troca e correlação, TB-mBJ, assim como para a estrutura de bandas. As bandas referentes aos estados de valência e condução foram determinadas em um intervalo de energia de -20 a 40 eV, tanto para a TDOS quanto a para PDOS (Figura 3.4). Assim como para a estrutura de bandas, o zero de energia é referente ao nível de Fermi (E_F). Através da análise da densidade parcial de estados (PDOS) pode-se determinar o caráter orbital que predomina em cada banda de energia em torno do *gap* do material.

O lado esquerdo da Fig. 3.4 apresenta a densidade de estados total, a densidade de estados parcial do átomo de magnésio, uma média das densidades de estados parciais dos átomos de boro e de oxigênio. Para uma melhor análise das partes constituintes da banda de valência e da banda de condução as densidades de estados parciais relacionadas aos quatro átomos de boro foram separadas.

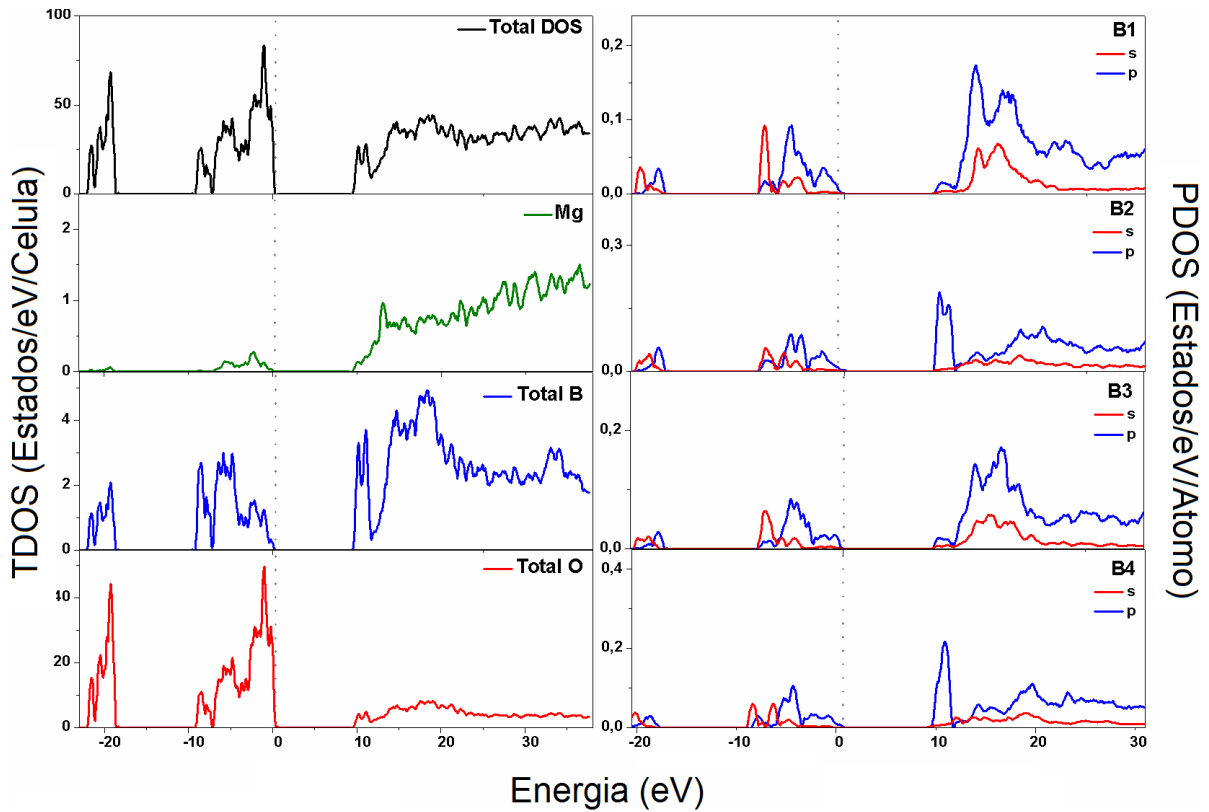


Figura 3.4: Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) do tetraborato de magnésio MgB_4O_7 .

A região da banda de valência, compreendida entre -23 e -18 eV (região de semi-carço)

é principalmente formada por orbitais do tipo “s” dos átomos de oxigênio e átomos de boro, enquanto que os estados próximos ao topo da banda de valência, os quais compreendem o intervalo de energia de -10 a 0 eV, correspondem aos orbitais do tipo p dos oxigênios e pode ser notada uma hibridização com os orbitais s e p dos átomos de boro e o átomo de Mg. A contribuição devido aos orbitais atômicos dos átomos de magnésio, Mg, apesar de inferior quando comparada com as demais contribuições, não pode ser negligenciada.

Analisando a Figura 3.4, nota-se que a banda de condução, a partir de 9 eV, é formada por contribuições de todos os átomos envolvidos. Uma característica particularmente interessante a ser notada é o caráter orbital que predomina no fundo da banda de condução. O primeiro pico apresentado no fundo da banda de condução é predominantemente relacionado aos estados p decorrentes dos átomos de boro ($B_{(2)}$ e $B_{(4)}$) e oxigênios.

As contribuições dos orbitais do átomo de magnésio e átomos de boro ($B_{(1)}$ e $B_{(3)}$) ocupam regiões de energias mais altas na banda de condução. Isto implica que os orbitais do Mg, $B_{(1)}$ e $B_{(3)}$ não devem envolver transições eletrônicas de baixa energia, uma vez que suas respectivas contribuições no fundo da banda de condução são pequenas.

3.2.3 Propriedades Ópticas do MgB_4O_7

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos dos cálculos computacionais referentes às propriedades ópticas do MgB_4O_7 . Foram estudadas as características da função dielétrica, $\epsilon(\omega)$, e do índice de refração, $n(\omega)$. Assim como no caso da estrutura eletrônica, não foram encontrados na literatura trabalhos teóricos e experimentais sobre as propriedades ópticas do tetraborato de magnésio.

As propriedades ópticas de um material podem ser descritas através da função dielétrica complexa, como discutido na sessão 2.5.3. A parte imaginária da função dielétrica pode ser representada por um tensor simétrico de segunda ordem. A simplificação desse tensor depende da simetria do material. Para o caso do MgB_4O_7 , de estrutura ortorrômbica, teremos três componentes independentes. Sua forma matricial será:

$$\epsilon_{2ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{2xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{2yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{2zz} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

A parte imaginária do tensor dielétrico, $\epsilon_{2ij}(\omega)$ foi calculada no intervalo de energia

de 0 a 40 eV, considerando todas as possíveis transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução, as quais compreendem energias de -23 a 30 eV. Já a parte real do tensor dielétrico foi obtida a partir das relações de Kramers-Kronig.

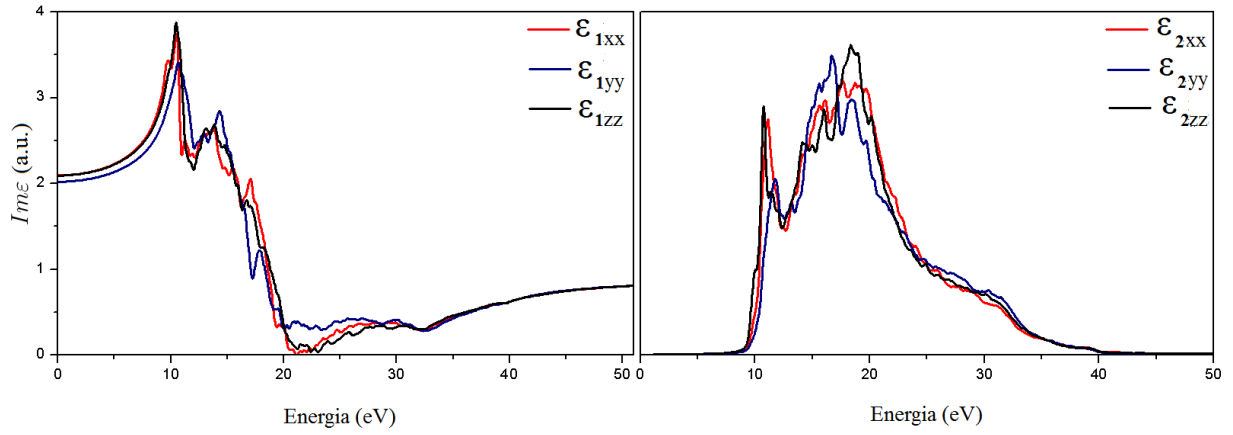


Figura 3.5: *Parte real (esquerda) e parte imaginária (direita) do tensor dielétrico do tetraborato de magnésio para a onda eletromagnética incidente polarizada ao longo das direções cristalográficas a, b e c.*

A Figura 3.5 apresenta a parte real (esquerda) e a parte imaginária (direita) da constante dielétrica calculada em função da energia do fóton da radiação incidente ao longo das direções a, b e c. A luz é polarizada ao longo da direção x, y ou z (paralelos aos eixos cristalinos a, b e c, respectivamente), de modo que tanto a parte imaginária, quanto a parte real exibem uma clara anisotropia na faixa de energia da radiação ultravioleta, próximo ao intervalo de 9 a 20 eV. Podemos extrair também a informação de que a região de absorção de radiação do MgB_4O_7 ocorre a partir de 9 eV sendo transparente para comprimentos de onda menores. As constantes dielétricas estáticas (relacionadas à parte real) ao longo de x, y e z possuem valores de 2,03, 1,95 e 2,04, respectivamente.

A parte imaginária do tensor dielétrico apresenta dois picos proeminentes bem definidos decorrentes das transições eletrônicas entre estados ocupados, na banda de valência, e vazios, na banda de condução. O primeiro pico, relativamente estreito, compreende a faixa de energia de 9 a 14 eV, tal que pode ser considerado como a borda de absorção do composto. De acordo com a densidade de estados, Figura 3.4, esse pico se origina das transições eletrônicas, predominantemente, entre os estados p (populados), dos átomos de oxigênio e estados p (vazios), dos átomos de $\text{B}_{(2)}$ e $\text{B}_{(4)}$, isto é, corresponde as transições que ocorrem principalmente no grupo de simetria trigonal, $\text{B}_{(2)}\text{O}_3$ e $\text{B}_{(4)}\text{O}_3$. Isto corrobora com o fato encontrado para a estrutura eletrônica, em que no fundo da banda de condução

predominam os estados p do $B_{(2)}$ e $B_{(4)}$. O segundo pico, correspondente a todo resto do espectro de absorção, compreende ao intervalo de energia de 15 a 40 eV.

A região de energias mais altas da banda de condução consiste, em sua totalidade, de orbitais atômicos fortemente hibridizados decorrentes de todos os átomos constituintes do material. Isto confere certa dificuldade ao se analisar, em termos de transições eletrônicas, quais são as contribuições dos estados de cada átomo separadamente para a formação do espectro absorção nesta região. Podemos dizer que o segundo pico origina-se de uma mistura de transições eletrônicas entre os átomos nos grupos de simetrias trigonal, $B_{(2)}O_3$ e $B_{(4)}O_3$, tetragonal, $B_{(1)}O_3$ e $B_{(3)}O_3$ e orbitais do átomo de magnésio.

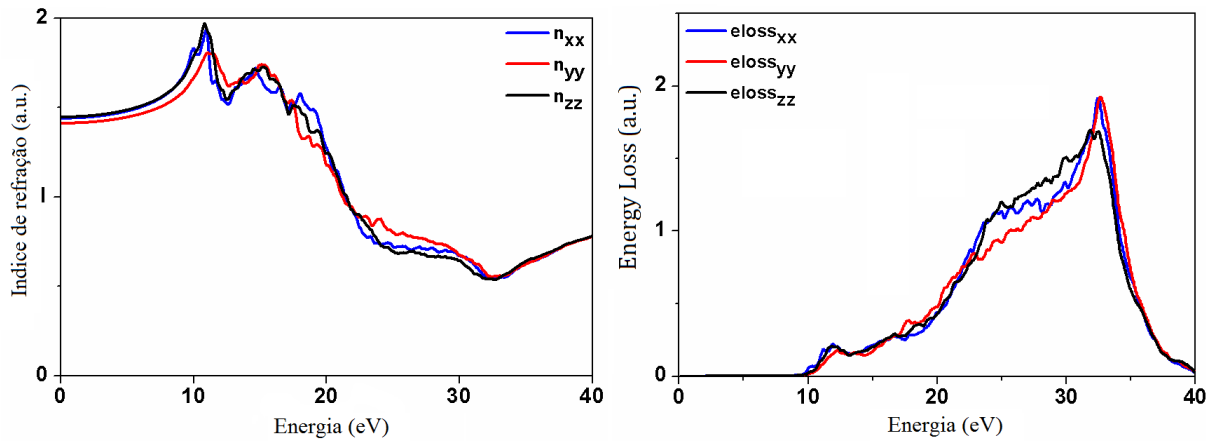


Figura 3.6: Espectro do índice de refração calculado em função da energia da radiação incidente polarizada ao longo dos dois eixos principais (esquerda) e a resposta da perda de energia do elétron (Energy loss) (direita).

A Figura 3.6 apresenta o índice de refração calculado em função da energia do fóton da radiação incidente (esquerda). O intervalo de energia utilizado é o mesmo daquele para a obtenção do tensor dielétrico de 0 a 40 eV. Observa-se uma clara anisotropia na faixa de energia que compreende de 9 a 20 eV. Isto indica que a velocidade de propagação da onda no material varia de acordo com sua polarização. A intensidade dos dois primeiros picos referentes as direções (n_{xx} , n_{yy} e n_{zz}) revelam que a luz é polarizada ao longo da direção z com menor velocidade ($n = c/v$), e consequentemente, a luz é polarizada ao longo da direção y com maior velocidade. Pode-se também avaliar a mudança da velocidade da luz polarizada ao longo dos diferentes eixos cristalográficos através do valor encontrado para o índice de refração estático.

De acordo os resultados obtidos, o índice de refração estático possui valor de 1,41 quando a luz é polarizada ao longo da direção x (n_{xx}), 1,43 quando a luz é polarizada

na direção de y (n_{yy}) e de 1,44 quando polarizada ao longo de z (n_{zz}). Estes valores distintos de índice de refração estático comprovam que o MgB_4O_7 é um cristal opticamente anisotrópico. A perda de energia do elétron (lado direito da Figura 3.5) também apresenta comportamento anisotrópico. O pico de perda de energia é centrado em 32 eV, então a frequência de plasma (a que provoca excitação coletiva dos elétrons do sub-sistema) corresponde a 32eV.

3.2.4 Análise das Ligações Químicas do MgB_4O_7

A análise topológica da densidade eletrônica, obtida através da DFT, foi realizada a fim de determinar a caráter predominante das ligações no tetraborato de magnésio. Essa análise é baseada na teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) [48], como descrito na sessão 2.6. De maneira sucinta, nessa teoria o campo de $\rho(\vec{r})$ é analisado em termos dos pontos críticos onde o $\nabla^2\rho(\vec{r}) = 0$. O conhecimento das posições e características desses pontos (tais como ρ , valores da matriz Hessiana, Laplaciano etc) torna possível avaliar a natureza dessas ligações químicas entre os átomos em um cristal e determinar as bacias atômicas (volumes pertencentes a cada átomo). A integração numérica das cargas contidas em cada bacia atômica fornece a informação sobre a valência dos átomos que compõe o cristal. Esses resultados para o MgB_4O_7 são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: *Comparação entre os estados de valência esperados do MgB_4O_7 e estados de valência calculados obtidos através da análise de Bader utilizando a DFT.*

Átomo	Valência esperada	Carga de Bader
Mg	2	+1.88
B ₍₁₎	3	+2.67
B ₍₂₎	3	+2.64
B ₍₃₎	3	+2.67
B ₍₄₎	3	+2.65
O ₍₁₎	-2	-1.76
O ₍₂₎	-2	-1.77
O ₍₃₎	-2	-1.80
O ₍₄₎	-2	-1.77
O ₍₅₎	-2	-1.79
O ₍₆₎	-2	-1.81
O ₍₇₎	-2	-1.80

Como pode ser visto a partir da Tabela 3.4, os estados de valência calculados são próximos dos esperados para a ligação puramente iônica no caso dos átomos de Mg (a

diferença é 0,12e). Se os átomos de B e O forem considerados, a diferença entre as cargas é maior e varia entre 0,24 e 0,36e. Assim, pode-se concluir que as ligações químicas Mg–O no MgB_4O_7 são predominantemente iônicas. O caráter covalente é reforçado nas ligações B–O, o que pode ser justificado pela hibridação dos estados do B e O, como demonstrado pela densidade de estados apresentada na Figura 3.4.

3.2.5 Contribuições Futuras Através dos Resultados Obtidos

A presente investigação do tetraborato de magnésio puro abre a possibilidade para futuras investigações teóricas para compreensão dos centro luminescentes² (defeitos) nesse material. A partir da estrutura pura, é possível simular computacionalmente o MgB_4O_7 contendo diferentes impurezas isoladas e investigar possíveis armadilhas, que são fundamentais nos processos luminescentes.

Com isso, as propriedades microscópicas e o funcionamento dos detectores deverão ser melhor compreendidos. Essa contribuição ajudará e facilitará os esforços experimentais que objetivam melhorar os seus desempenhos.

²Os centros luminescentes são os principais focos nas aplicações do tetraborato de magnésio como descrito na sessão 3.1.

Capítulo 4

Estudo do Defeito tipo Antissítio nos Cristais Silenitas

4.1 Motivações Para o Estudo do Defeito Antissítio em cristais $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$

Os cristais de óxido do bismuto com estrutura “*sillenite*” formam uma família de compostos descrita pela fórmula química $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (BMO), onde M pode ser em princípio qualquer elemento de grupos II – VIII da tabela periódica. Os compostos com $\text{M} = \text{Ge}$ (BGO), Si (BSO) ou Ti (BTO) são mais conhecidos e estudados [82]. Os cristais BMO’s possuem estrutura cúbica, grupo espacial I23, e interessantes propriedades físicas que atraem atenção devido às amplas possibilidades de aplicações práticas [83]-[85]. Seu principal interesse é devido a alta foto-sensitividade e mobilidade de portadores de carga exibido pelos BMO’s, fator imprescindível para ocorrer o efeito fotorrefrativo (PR). Além disso, esses fatos favorecem o seu uso em holografia, ampliação de sinais luminosos e processamento de imagens [86]-[88]. Usam-se os cristais também na interferometria dinâmica, em processamento óptico e armazenamento de informação, tecnologia piezoelétrica, óptico-acústica etc [82, 90].

Os cristais silenitas geralmente exibem pequeno coeficiente eletro-óptico e alta atividade óptica, características que diminuem sua eficiência de difração, influenciam a transferência da energia entre os átomos constituintes e, geralmente, atrapalham suas aplicações holográficas [91]. Há um contínuo interesse relacionado a modificações de determinadas

características físicas e químicas dos BMO's ao longo dos anos, com objetivo de ampliar e melhorar suas aplicações práticas. Deseja-se principalmente diminuir atividade óptica e aumentar coeficiente eletro-óptico dos BMO. É altamente desejado também deslocar, de maneira controlada, suas sensitividades fotorrefrativas na direção de comprimentos de onda maiores (parte vermelha e infravermelha do espectro). A modificação das propriedades dos BMO usualmente é realizada através de dopagem dos materiais [92]. As impurezas formam centros fotorrefrativos, introduzem seus níveis de energia dentro do *gap* e assim influenciam propriedades eletrônicas e ópticas dos compostos [93, 94].

Para que os materiais possam ser dopados de maneira controlada, e com resultado previsível, é preciso alcançar o conhecimento e controle sobre o espectro de absorção dos BMO, conhecendo-se a origem dos níveis e bandas que aparecem dentro do *gap*. Várias experiências foram realizadas com essa finalidade, caracterizando eletricamente e opticamente os silenitas tanto puros quanto dopados com Pb, Zr, Ga, V, Ce e Ru [96]-[98]. Infelizmente, os espectros de absorção são extremamente complexos e sensíveis às influências internas (defeitos intrínsecos e extrínsecos) e externas (luz, campo elétrico). Apesar da detecção de muitas bandas que foram parcialmente caracterizadas de ponto de vista fenomenológico, a conclusão final sobre a origem das bandas e identificação dos centros fotorrefrativos não foi obtida.

Os cristais silenitas puros possuem uma estrutura complexa de defeitos intrínsecos [99]-[105]. Esse fato é comprovado através da observação do efeito fotorrefrativo em materiais não dopados [106]-[108]. A maioria desses defeitos está relacionada à ocupação errada do sítio M (com valência 4+), que podem ser parcialmente:

- 1) ocupado pelo íon Bi^{3+} coordenado tetraédricamente pelos íons de O ($\text{Bi}_\text{M}\text{O}_4$);
- 2) ocupado pelo íon Bi^{3+} coordenados com 3 íons ($\text{Bi}_\text{M}\text{O}_3$) e com o par isolado Bi $6s^2$ apontando na direção do quarto O ausente;
- 3) com vacância (VO_4). Os centros de defeito $\text{Bi}_\text{M}\text{O}_3$ e $\text{Bi}_\text{M}\text{O}_4$ são conhecidos como defeitos antissítios de Bi (Bi_M) em silenitas [109].

Embora seja possível a existência dos três tipos de defeitos concomitantemente, há um consenso experimental que associa o efeito fotorrefrativo ao centro de defeito $\text{Bi}_\text{M}\text{O}_4$ [99]-[105]. A falta de conexões entre as bandas que surgem dentro do *gap* e o defeito tipo antissítio $\text{Bi}_\text{M}\text{O}_4$ motiva o estudo desse tipo de defeito em específico. Através desse

tipo de estudo, é possível investigar e responder algumas questões como, por exemplo: qual é a participação do defeito antissítio para que haja o efeito PR? Seria o defeito antissítio suficiente para explicar o efeito PR ou há a necessidade da presença de outros defeitos?

A situação torna-se mais complicada quando submetidas a tratamentos térmicos e ópticos, já que os BMO exibem propriedades ópticas diferentes. No estado natural os cristais possuem coloração amarela de intensa absorção na região do visível. Esse estado natural é chamado de estado colorido. Quando o estado colorido é tratado termicamente (500°C), os cristais mudam a coloração se tornando transparentes e configurando o estado transparente. Ambos os estados são reversíveis dependendo da iluminação. Essa comutação entre os estados térmicos é fornecida pela iluminação da luz vermelha (do estado colorido ao transparente) ou pela iluminação azul-violeta (do estado transparente ao estado colorido).

De acordo com o modelo teórico de Reyher *et al.* [99], no estado transparente, o defeito $\text{Bi}_\text{M}\text{O}_4$ deve estar em estado neutro e o Bi em estado de valência diamagnética $3+$ ($6s^2$). Nesse caso, deve haver um buraco em torno do qual seja ressonante espalhado ao longo das ligações entre o Bi e seus 4 vizinhos de oxigênio. Quando o estado transparente é iluminado pela luz azul-violeta, passa para o chamado estado colorido, no qual o $\text{Bi}_\text{M}\text{O}_4$ deve estar em um estado carregado $+1$ e o Bi no estado de valência paramagnético $4+$ ($6s^1$). Este modelo teórico foi apoiado pelo estudo EPR mais recente [100].

Lima e Lalic [102] realizaram um estudo detalhado sobre o defeito antissítio em silenitas $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$). Os defeitos antissítio foram estudados nos estados neutros, carregados positivamente e negativamente. A substituição do átomo M pelo átomo de bismuto pode resultar em um defeito eletricamente carregado, como ilustrado na Fig. 4.1, considerando que o Bi é trivalente e tanto o Ti como o Ge e o Si são tetravalentes.

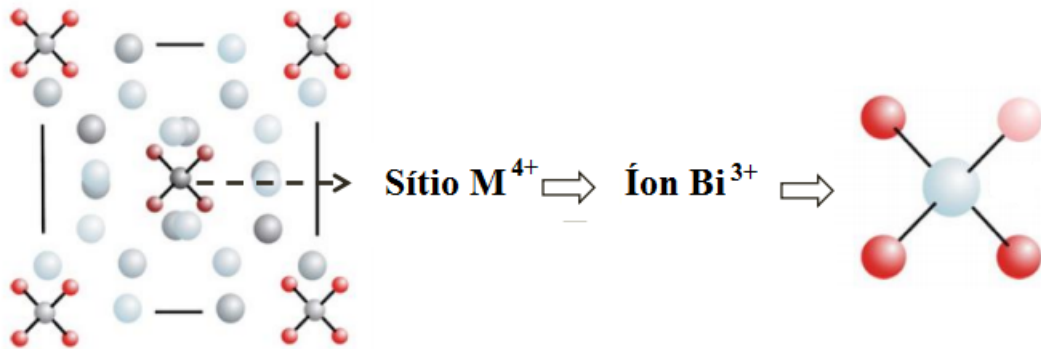


Figura 4.1: Representação de formação de um defeito antissítio em que um átomo de Bi, trivalente, substituí um átomo M tetravalente (onde $\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$).

Quatro dos cinco elétrons de valência do Bi ($6s^2 6p^3$ na configuração do átomo livre) são usados para formar as ligações covalentes tetraédricas com os vizinhos, oxigênios, enquanto o quinto elétron permanece ligado fracamente ao Bi_M . No modelo apresentado na referência [102], foi mostrado uma interpretação para esse fato. Com base nos resultados obtidos, demonstrou-se que a única presença do defeito Bi_MO_4 pode explicar o PR e o efeito fotocromático em silenitas, além disso, identificou que o mecanismo de funcionamento deste defeito apresenta diferenças do proposto por Reyher *et al.* [99]. De acordo com o Lima e Lalic [102] quando o Bi_MO_4 está no estado de carga neutra, o Bi apresenta a configuração $6s^1$ (estado de valência $4+$, com par solitário $6s^2$ quebrado). O defeito neutro deve estar predominantemente presente no estado colorido do hospedeiro atuando simultaneamente como doador e aceitador de elétrons. A energia que corresponde à luz vermelha carrega ou descarrega o estado Bi $6s^1$ criando o Bi_MO_4 em estados carregados $+1$ e -1 (com o Bi em configuração diamagnética $6s^0$ e $6s^2$, respectivamente). Estes dois defeitos devem estar predominantemente presentes no estado transparente do cristal. As energias de formação de defeitos calculadas confirmaram que o defeito neutro deve ser o mais estável para uma ampla faixa de energias do nível de Fermi (0 - 2 eV aproximadamente), e assim sua presença deve ser dominante no estado térmico colorido de energia mais baixa. O modelo proposto é consistente com muitos os fatos experimentais publicados, incluindo o estudo [100].

No entanto, devido a problemas computacionais e recursos limitados, os cálculos DFT realizados no trabalho [102] sofriam algumas limitações e desvantagens. Essas limitações estão diretamente relacionadas ao tamanho das células unitárias. Os cálculos também foram realizados a partir da otimização da estrutura do BTO e generalizados para os três casos. As células unitárias continham apenas uma unidade da fórmula do $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$. Quando o íon M^{4+} era substituído pelo Bi^{3+} para simular o defeito Bi_MO_4 , a repetição espacial da célula unitária criava uma estrutura sem a presença do átomo M^{4+} (como ilustrado na Figura 4.2).

A exclusão de qualquer dúvida sobre o defeito antissítio em silenitas motiva o estudo desse tipo de defeito nos cristais BMO. Os cálculos realizados nesse trabalho abordarão uma supercélula que contenha o íon M^{4+} nas estruturas com a presença do defeito Bi_MO_4 . Assim, pode-se investigar de maneira direta a influência do defeito antissítio nas silenitas e seus respectivos estados de cargas. Além disso, afirmar qual é o defeito mais estável para todos os três casos dos BMO, e não apenas para o BTO como no trabalho [102].

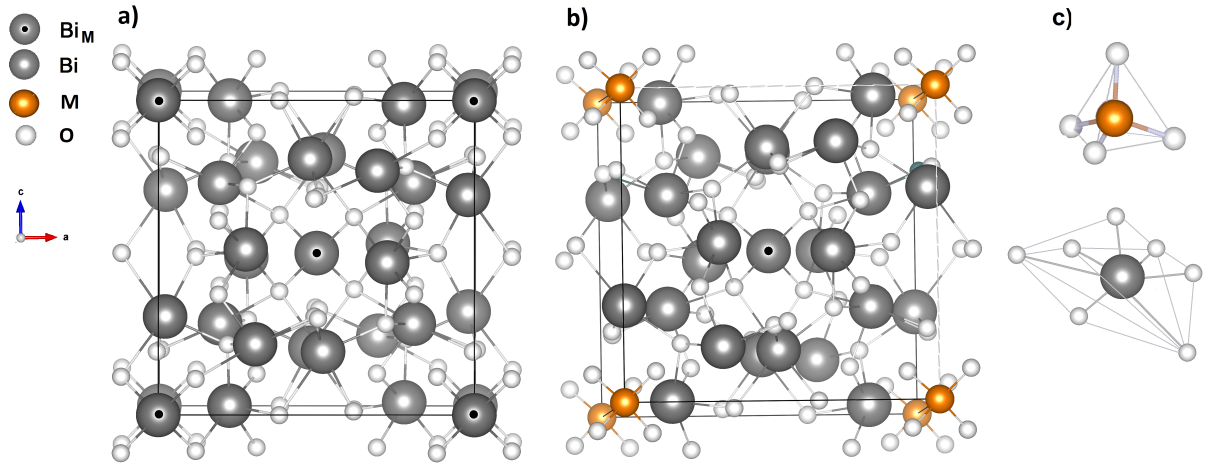


Figura 4.2: Diferenças entre as estruturas cristalinas simuladas dos cálculos realizados em [102] (a) e a abordagem proposta no estudo de defeito antissítio desse trabalho (b), onde há a presença do sítio tetraédrico perfeito (c) na estrutura com defeito.

4.2 Resultados dos Estudos das silenitas Puras

Os primeiros cálculos abordando o estudo do defeito do tipo antissítio em silenitas [102] foram realizados a partir de uma célula unitária, pertencente ao grupo espacial I23, que possuía 33 átomos: 12 átomos de Bi, 1 átomo M e 20 átomos de O. A abordagem apresentada nesse trabalho é justamente realizar os cálculos para uma célula unitária duplicada, agora com 66 átomos: 24 átomos de Bi, 2 átomos M e 40 átomos de O. Quando a substituição do átomo M pelo átomo de Bi for realizada, ainda haverá outro átomo M na célula unitária. A representação infinita da célula unitária com a presença do átomo M possibilitará uma melhor descrição das estruturas e, conseqüentemente, melhores resultados. Além de distinguir cada uma das células unitárias, BGO, BSO e BTO.

4.2.1 Propriedades Estruturais das Silenitas Puras

Os cálculos das propriedades estruturais em silenitas foram realizados utilizando o funcional GGA-PBE [23].

As expansões das funções de onda dentro das esferas atômicas tiveram o valor máximo do momento angular fixado em $l_{max}=10$. O parâmetro de corte para a expansão das ondas planas na região intersticial foi limitado em $RK_{max}=7$. O número de pontos \vec{k} utilizados na primeira zona de Brillouin foram iguais a 11. Para os cálculos das propriedades ópticas foram utilizados o número de pontos \vec{k} iguais a 45. Os cálculos foram convergidos

considerando variações de 0,0001 Ry, para a energia total do sistema e transferência de carga. Os raios das esferas *muffin-tin*, R_{MT} considerados nos cálculos para os átomos e os estados eletrônicos de valência de interesse do BMO (M=Ge, Si, Ti) são apresentados abaixo na Tabela 4.1. A fim de separar os estados eletrônicos de caroço dos estados de valência foi adotada uma energia de “corte” de valor -8,5 Ry.

Tabela 4.1: *Raios das esferas muffin-tin (R_{MT}) e estados de valência dos átomos constituintes de BMO onde M=Ge, Si, Ti.*

Átomo	Esferas ($R_{MT}(a.u.)$)		
	BGO	BSO	BTO
B	2,3	2,3	2,3
M	1,8	1,7	1,8
O	1,4	1,4	1,4
Estados de Valência			
Bismuto	$5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^3$		
Oxigênio	$2s^2, 2p^4$		
Titânio	$3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^2$		
Germânio	$3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^2$		
Silício	$2p^6, 3s^2, 3p^2$		

Os cristais do tipo silenitas estudados no presente trabalho, germanato de bismuto (BGO), silicato bismuto (BSO) e titanato de bismuto (BTO) possuem simetria cristalina cúbica de corpo centrado (Fig. 4.3) pertencentes ao grupo I23 [110, 111]. No processo de relaxação das posições atômicas da célula unitária as posições nucleares foram movidas de modo que as forças sentidas pelos átomos fossem mínimas, inferiores a 2,0 mRy/u.a, como descrito na seção 2.5.1.

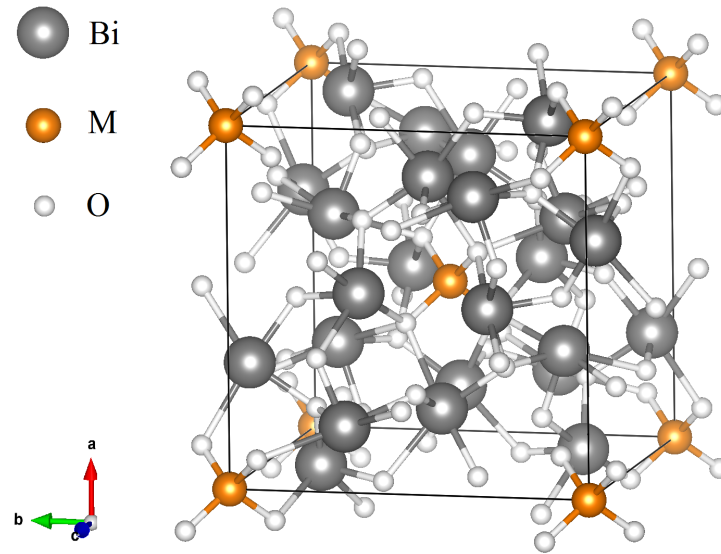


Figura 4.3: *Estrutura cristalina perfeita do silenitas BMO onde $M=Ge, Si, Ti$.*

A comparação referente aos parâmetros de rede da estrutura cristalina pode ser feita através Tabela 4.2, na qual temos os valores experimentais e os valores teóricos obtidos através da otimização cristalina. Os resultados obtidos mostram que o volume da estrutura otimizada possui valores muito próximos em relação ao volume medido experimentalmente. Os volumes das estruturas calculadas tiveram um aumento de +5% para as estruturas do BSO e BGO e de +4% para a estrutura do BTO quando comparados aos valores experimentais [112]-[114]. A Figura 4.4 apresenta as energias para o caso do BSO no processo de otimização volumétrica.

Tabela 4.2: *Comparação dos parâmetros de redes e coordenadas atômicas calculadas e experimentais das estruturas cristalinas perfeitas do BGO, BSO e BTO.*

Coordenadas Atômicas (<i>RaiodeBohr</i>)						
BGO	Experimental [112]			Teórico		
	x	y	z	x	y	z
Bi	0,82409	0,68158	0,98433	0,81837	0,68214	0,98314
Ge	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
O ₍₁₎	0,86550	0,74770	0,51450	0,86869	0,74881	0,48885
O ₍₂₎	0,80190	0,80190	0,80190	0,80335	0,80335	0,80335
O ₍₃₎	0,09770	0,09770	0,09770	0,10075	0,10075	0,10075
Coordenadas Atômicas (<i>RaiodeBohr</i>)						
BSO	Experimental [113]			Teórico		
	x	y	z	x	y	z
Bi	0,17564	0,31741	0,01592	0,17780	0,31681	0,01637
Si	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
O ₍₁₎	0,13480	0,25230	0,48580	0,13098	0,25146	0,48819
O ₍₂₎	0,19500	0,19500	0,19500	0,19939	0,19939	0,19939
O ₍₃₎	0,90590	0,90590	0,90590	0,90596	0,90596	0,90596
BTO	Experimental [114]			Teórico		
	x	y	z	x	y	z
Bi	0,16890	0,31910	0,01960	0,17780	0,31681	0,01637
Ti	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
O ₍₁₎	0,12360	0,23610	0,49150	0,13016	0,24448	0,49045
O ₍₂₎	0,19510	0,19510	0,19510	0,19450	0,19450	0,19450
O ₍₃₎	0,89750	0,89750	0,89750	0,89703	0,89703	0,89703
Parâmetros de Rede						
	Experimental [112]-[114]			Teórico		
BGO	10,145 Å			10,310 Å		
BSO	10,104 Å			10,269 Å		
BTO	10,188 Å			10,322 Å		

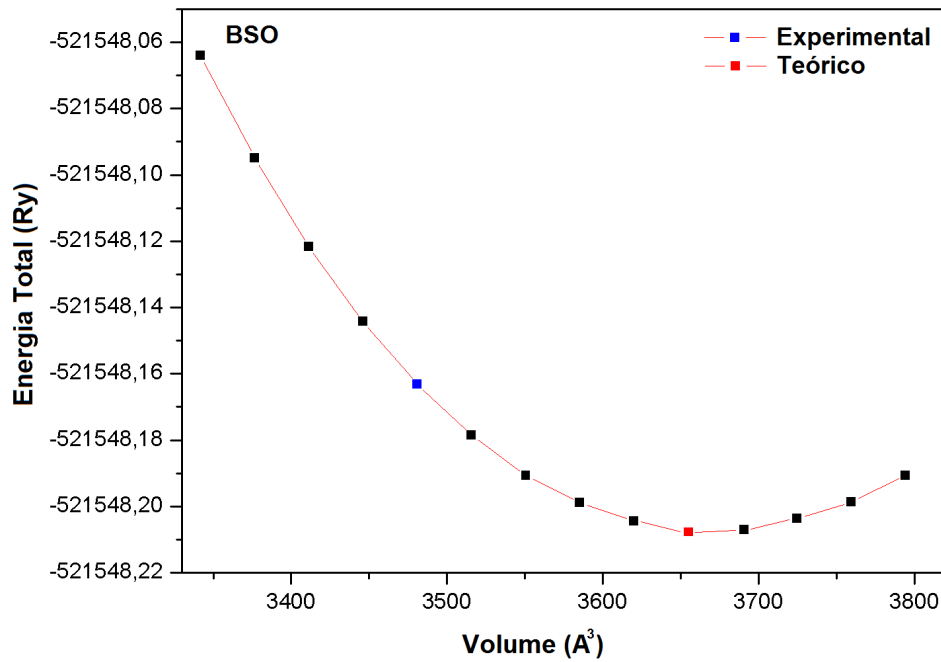


Figura 4.4: Otimização volumétrica obtida a partir da variação dos parâmetros de rede para o caso do BSO puro.

Verifica-se, então, que os dados obtidos com a otimização computacional são satisfatórios e possuem boa concordância com os dados experimentais. Esse é um passo necessário em cálculos baseados na DFT, pois sua validade se restringe ao estudo do estado fundamental do sistema.

4.2.2 Estruturas Eletrônicas das Silenitas Puras

As estruturas eletrônicas dos cristais do BMO ($M=\text{Ge}$, Si e Ti) foram estudadas e determinadas teoricamente via DFT utilizando o potencial de troca e correlação TB-mBJ considerando o efeito da interação Spin-Órbita (SO) no átomo de Bi (como descrito na sessão 2.4.1).

Os *band gaps* teóricos obtidos nesse trabalho foram de 3,39 eV para o BGO, 3,35 eV para BSO e de 3,37 eV para o BTO. Estudos experimentais concluem que os *band gaps* nos três cristais silenitas puros possuem os mesmos valores, entre 3,20 a 3,28 eV [117]-[119]. A Tabela 4.3 apresenta os *band gap* de maneira comparatória.

Tabela 4.3: *Comparação entre band gaps teóricos e experimentais para os cristais silenitas.*

	<i>Band gap</i> teórico	<i>Band gap</i> experimental [117]-[119]
BGO	3,39	3,20-3,28 eV
BSO	3,35	3,20-3,28 eV
BTO	3,37	3,20-3,28 eV

Os cristais BMO's já foram temas de estudos em outros trabalhos. Por consequência, as densidades de estados dos BMO's perfeitos já foram investigadas e detalhadas em trabalhos anteriores [12, 120]. Os resultados obtidos nesse trabalho referentes aos cristais puros possuem grandes similaridades com os anteriormente realizados. Por esse motivo as densidades de estados totais e parciais (TDOS e PDOS) para os cristais BGO, BSO e BTO estão descritas detalhadamente no Apêndice B.

4.3 Resultados dos Estudos das Silenitas com a Presença do Defeito

Com o objetivo de explicar e justificar o papel do defeito antissítio na criação do efeito fotorrefrativo e efeitos fotocromáticos, o foco dessa sessão será direcionado a cinco questões fundamentais:

- 1) detalhar o processo de otimização das estruturas com a presença do defeito tipo antissítio;
- 2) descrever quais as principais diferenças estruturais entre os BMO's puros e os BMO's com a presença dos defeitos antissítios carregados;
- 3) através da densidade de estados, mostrar quais são as contribuições eletrônicas geradas pelos defeitos antissítio carregados diferentemente nos BMO's;
- 4) através da análise de Bader, provar a localidade do elétron adicionado ou subtraído ao sistema¹;
- 5) através do estudo da energia de formação de defeito, afirmar qual o defeito é o mais estável e, consequentemente, concluir qual o defeito dominante no estado térmico de mais baixa energia dos silenitas (estado colorido).

¹a confirmação da localidade torna possível compreender o processo do efeito fotorrefrativo nas silenitas, quando o elétron é ejetado (ou capturado) no defeito sob iluminação apropriada

4.3.1 O processo de Simulação das Estruturas Com Defeito

O processo de otimização das posições atômicas foi realizado utilizando o funcional PBE-GGA [23].

A partir das estruturas cristalinas perfeitas otimizadas dos compostos BGO, BSO e BTO (como descrito na sessão 4.2.1), foi introduzido o defeito do tipo antissítio nas estruturas. A introdução do defeito foi realizada através da retirada do átomo M (para M=Ge, Si, Ti) localizado na posição $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ e a introdução de um átomo de bismuto nos três casos abordados, como ilustrado em (b) na Figura 4.2 da sessão 4.1. Após essa modificação, a otimização das posições atômicas da estrutura cristalina foi realizada novamente. Realizada a convergência de força, carga e energia com $RK_{max}=7$ para os três casos do BMO com defeito neutro, $BMO:Bi_M^0$, iniciaram-se os cálculos para os defeitos carregados. Como dito na sessão 4.1, o íon de bismuto é trivalente e o átomo M é tetravalente. A entrada do Bi no lugar do M pode resultar em um defeito eletricamente carregado, por isso o interesse em se investigar defeitos carregados positivamente e negativamente.

Para o cálculo de defeito carregado negativamente, $BMO:Bi_M^{-1}$, adiciona-se um elétron ao número total de elétrons, a partir dos cálculos realizados para a estrutura com defeito neutro, e novamente inicia-se o processo de minimização das forças atômicas até que o critério de convergência de variação entre os ciclos de 0,0001 Ry seja alcançado. De maneira análoga para o cálculo do defeito carregado positivamente, $BMO:Bi_M^{+1}$, retira-se um elétron do número total de elétrons dos cálculos realizados para a estrutura com defeito neutro e inicia-se o processo de otimização da estrutura.

4.3.2 Comparações Entre as Estruturas Cristalinas Puras e com Defeitos

A troca do átomo M pelo átomo de Bi geram mudanças das distâncias entre os átomos por volta do defeito (estrutura tetraédrica perfeita). Essa mudança ocasiona uma diminuição da simetria cristalina e, como consequência, o número de átomos não equivalentes também é modificado. As estruturas cristalinas com defeito pertencem ao grupo espacial $P23^2$. As estruturas perfeitas contêm 5 átomos não equivalentes (Bi, M, $O_{(1)}$, $O_{(2)}$ e $O_{(3)}$). Já as estruturas com o defeito possuem 10 átomos não equivalentes

²as estruturas perfeitas do BGO, BSO e BTO pertencem ao grupo espacial I23

(Bi₍₁₎, Bi₍₂₎, Bi_M, M, O₍₁₎, O₍₂₎, O₍₃₎, O₍₄₎, O₍₅₎ e O₍₆₎). Com a troca do átomo M pelo átomo de Bi, surgem duas estruturas tetraédricas perfeitas distintas³. A primeira formada por ligações M–O₍₃₎ e a segunda formada por ligações Bi_M–O₍₆₎. A Tabela 4.4 apresenta uma comparação entre as distâncias dos átomos nas proximidades do defeito, em seus diferentes estados de carga.

Tabela 4.4: *Distâncias de equilíbrio calculadas para os primeiros (NN) vizinhos (O₍₆₎), segundos (NNN) vizinhos (O₍₅₎), entre átomos de Bi (Bi_M^q–Bi) e as distâncias para M (M–O₍₆₎).*

Distâncias (Å)			
	Átomo NN O ₍₆₎	Átomo NNN O ₍₅₎	Bi _M ^q –Bi
Bi ⁰ _{Ge}	2,112	3,904	3,841
Bi ⁺ _{Ge}	2,028	3,957	3,856
Bi [–] _{Ge}	2,257	3,628	3,769
Ge	1,800	3,505	3,754
Bi ⁰ _{Si}	2,125	3,896	3,795
Bi ⁺ _{Si}	2,018	3,951	3,818
Bi [–] _{Si}	2,272	3,640	3,767
Si	1,671	3,543	3,737
Bi ⁰ _{Ti}	2,126	3,897	3,806
Bi ⁺ _{Ti}	2,014	3,976	3,826
Bi [–] _{Ti}	2,248	3,638	3,775
Ti	1,842	3,489	3,771

É possível observar na Tabela 4.4 que as mudanças de comprimentos das ligações ocorrem de maneiras diferentes com a adição (ou subtração) de um elétron no sistema como um todo. Isso mostra que os estados de cargas dos defeitos induzem consideravelmente as expansões das coordenações dos primeiros e segundos vizinhos, quando comparadas com os sistemas perfeitos. Isso expressa uma clara dependência das distâncias interatômicas com os estados de carga dos defeitos. Uma melhor discussão sobre os motivos dessas expansões será realizada após a análise de Bader (sessão 4.3.2).

³Nas estruturas perfeitas também há a presença de duas estruturas tetraédricas perfeitas, porém cristalograficamente idênticas formadas por ligações M–O₍₃₎.

4.3.3 Densidade de Estados Eletrônicos dos $\text{BMO}:\text{Bi}_M^q$

Os resultados das estruturas eletrônicas apresentados nessa sessão foram obtidos utilizando o potencial TB-mBJ incluindo a interação SO no átomo de Bi.

A presença do defeito antissítio nas estruturas gera mudanças significativas na região em torno do *gap*. As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam as TDOS das regiões da banda de valência e banda de condução das estruturas com defeito neutro, negativo e positivo para os três BMO. O 0 eV foi alinhado com o topo da banda de valência para facilitar as comparações entre os casos apresentados.

A Figura 4.5 apresenta a densidade de estados total (TDOS) para as estruturas BGO com defeito $\text{BGO}:\text{Bi}_{\text{Ge}}^q$, onde $q=-1.0, +1$.

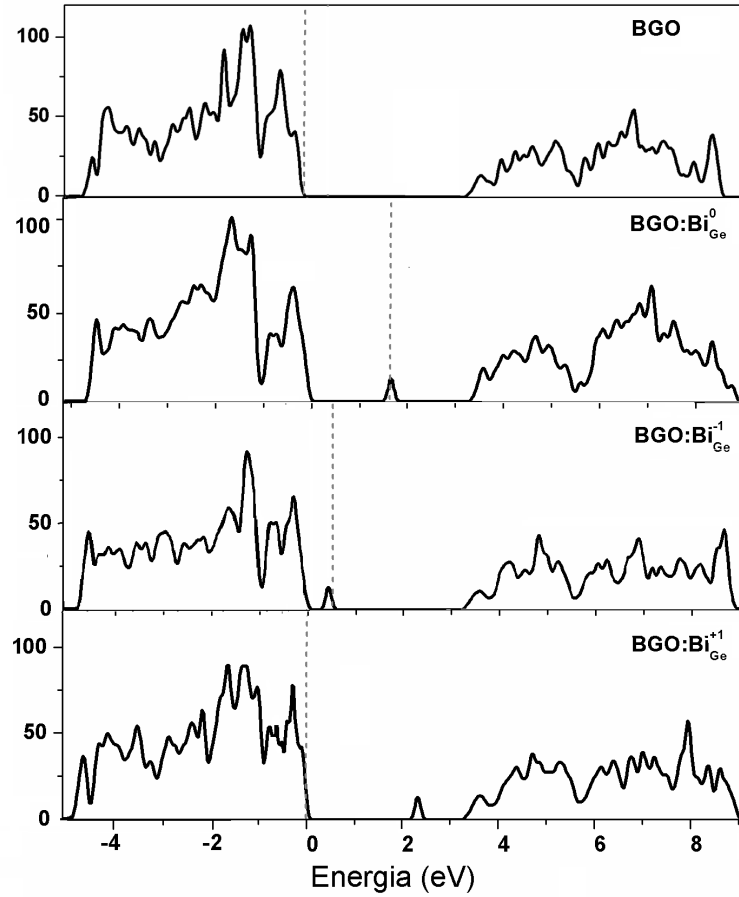


Figura 4.5: Densidades de estados totais (TDOS) das silenitas $\text{BGO}:\text{Bi}_{\text{Ge}}^q$ onde $q=-1, 0, +1$. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

A Figura 4.6 apresenta a TDOS para as estruturas BSO com defeito $\text{BSO}:\text{Bi}_{\text{Si}}^q$.

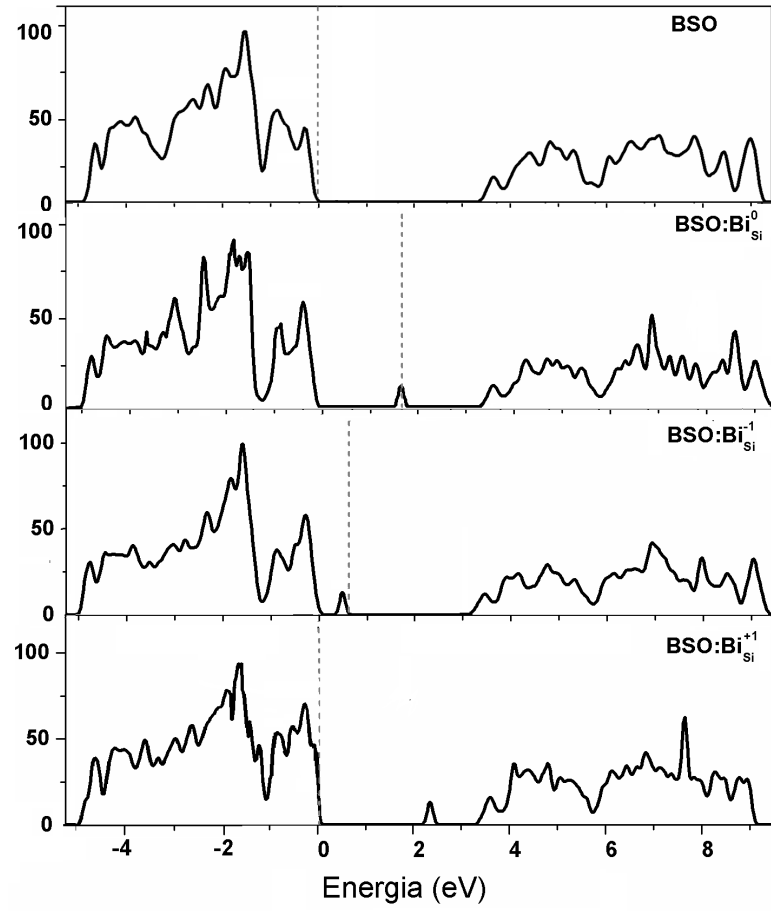


Figura 4.6: Densidades de estados totais (TDOS) das silenitas $BSO:Bi_{Si}^q$ onde $q=-1, 0, +1$. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

A Figura 4.7 apresenta a TDOS para as estruturas BTO com defeito $BTO:Bi_{Ti}^q$.

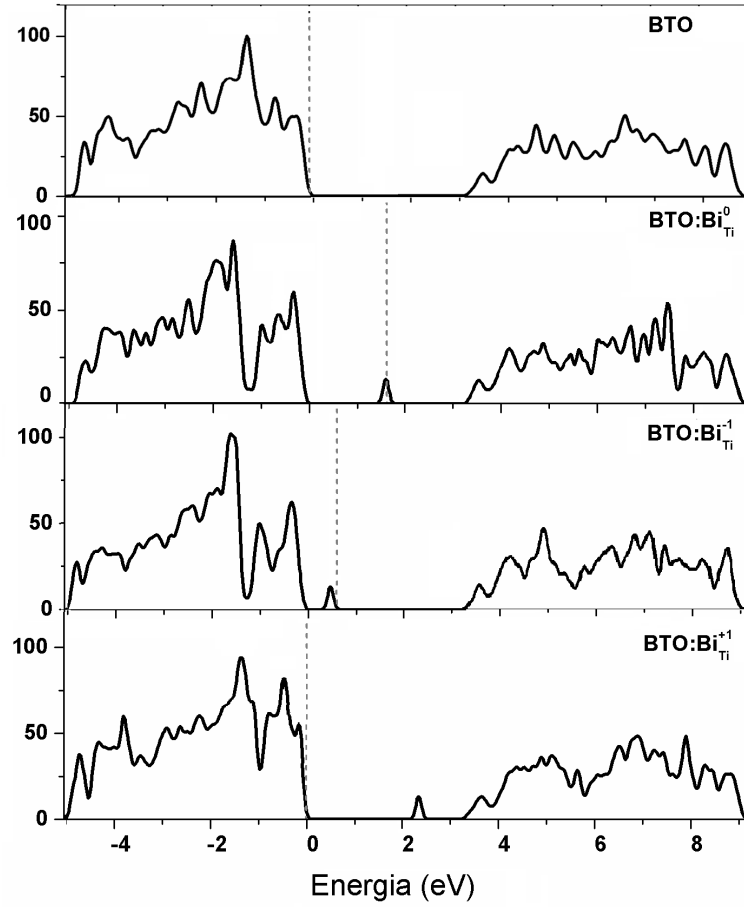


Figura 4.7: *Densidades de estados totais (TDOS) das silenitas $BTO:Bi_{Ti}^q$ onde $q=-1, 0, +1$. A linha tracejada representa o nível de Fermi.*

Os sistemas com defeitos revelam duas principais diferenças quando comparados aos sistemas perfeitos:

- 1) Uma significativa mudança na forma, composição e intensidade da TDOS no topo da banda de valência;
 - 2) A formação de uma banda extra situada dentro do *gap*, concordando com o estudo e modelo proposto para os BMO baseados na estrutura do BTO [102].
- 1) A primeira diferença entre os sistemas puros e os sistemas com a presença do defeito pode ser justificada observando a Figura 4.8. A Figura 4.8 apresenta as PDOS na região por volta do *gap* para os três casos de defeito do BGO ($q=-1, 0, +1$). Todos os três compostos (BSO, BGO e BTO) apresentam comportamentos similares nas densidades de estados eletrônicos e por isso será ilustrado apenas para o caso do BGO.

Com base na Figura 4.8, nota-se que o topo da banda de valência são dominados por estados do $O_{(1)}$ e $O_{(4)}$. Essa diferença está relacionada a relaxação das posições atômicas do sistema com defeito. Nas estruturas BMO perfeitas o topo da banda de valência é dominado por estados do $O_{(3)}$ ⁴. No sistema com a presença do defeito, os oxigênios por volta do defeito $O_{(3)}$ tornam-se $O_{(6)}$, as ligações $Bi_M-O_{(6)}$ são significativamente alongadas, como pode ser observado na Tabela 4.4. Como consequência dessa relaxação das posições, o orbital de caráter dominante no topo da banda de valência nesses sistemas passa a ser os estados $2p$ dos $O_{(1)}$ e $O_{(4)}$. A intensidade, por sua vez, aumenta, pois há mais átomos de $O_{(1)}$ e $O_{(4)}$ do que $O_{(6)}$.

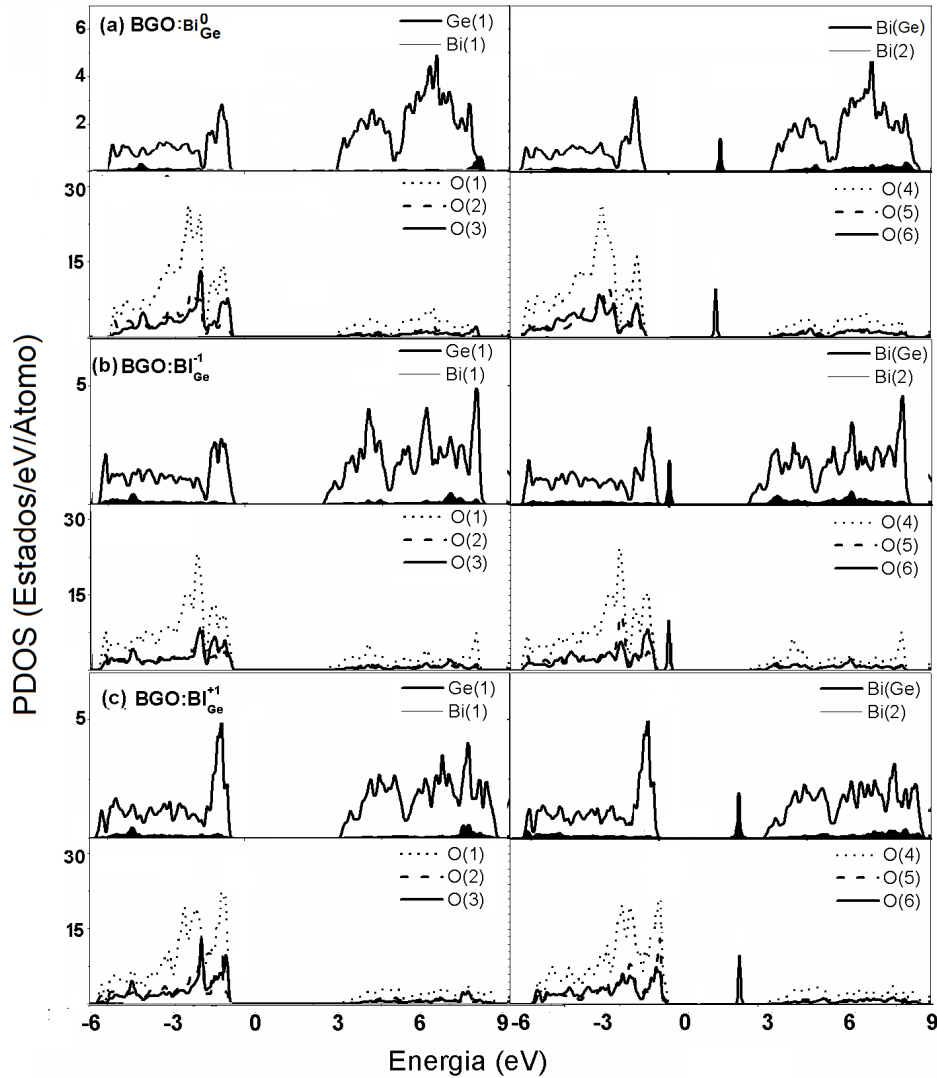


Figura 4.8: Densidades de estados parciais (PDOS) das silenitas $BGO:Bi_{Ge}^q$ onde $q=-1, 0, +1$.

2) Para todos os casos e estados de cargas há o surgimento da banda extra situada dentro

⁴essa fato pode ser observado na Figura B.2 do Apêndice B

do *gap*. Essa banda pode ser semi populada, totalmente populada ou totalmente vazia, dependendo do estado de carga analisado.

Para detalhar as composições dessas bandas serão apresentadas as densidades de estados parciais (PDOS) dos átomos para os casos do BMO:Bi_M^q . As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam as PDOS dos estados dos átomos nas regiões das bandas de valência e condução. Os grupos (a), (b) e (c) denominam os átomos que constituem os compostos BGO, BSO e BTO, respectivamente. As PDOS apresentam as contribuições dos estados do átomo M, estados do Bi ocupando o sítio do átomo M (Bi_M), estados do Bi e estados dos oxigênios por volta do Bi_M ($\text{O}_{(5)}$ e $\text{O}_{(6)}$).

A partir da análise da PDOS da Figura 4.9, é possível designar a natureza da banda para as estruturas de defeito neutro. O defeito neutro Bi_M^0 forma uma banda semi populada situada dentro do *gap*. Centrada em $\sim 1,68$ eV, essa banda possui caráter dominante 6s do Bi hibridizado com estados 2p do $\text{O}_{(6)}$.

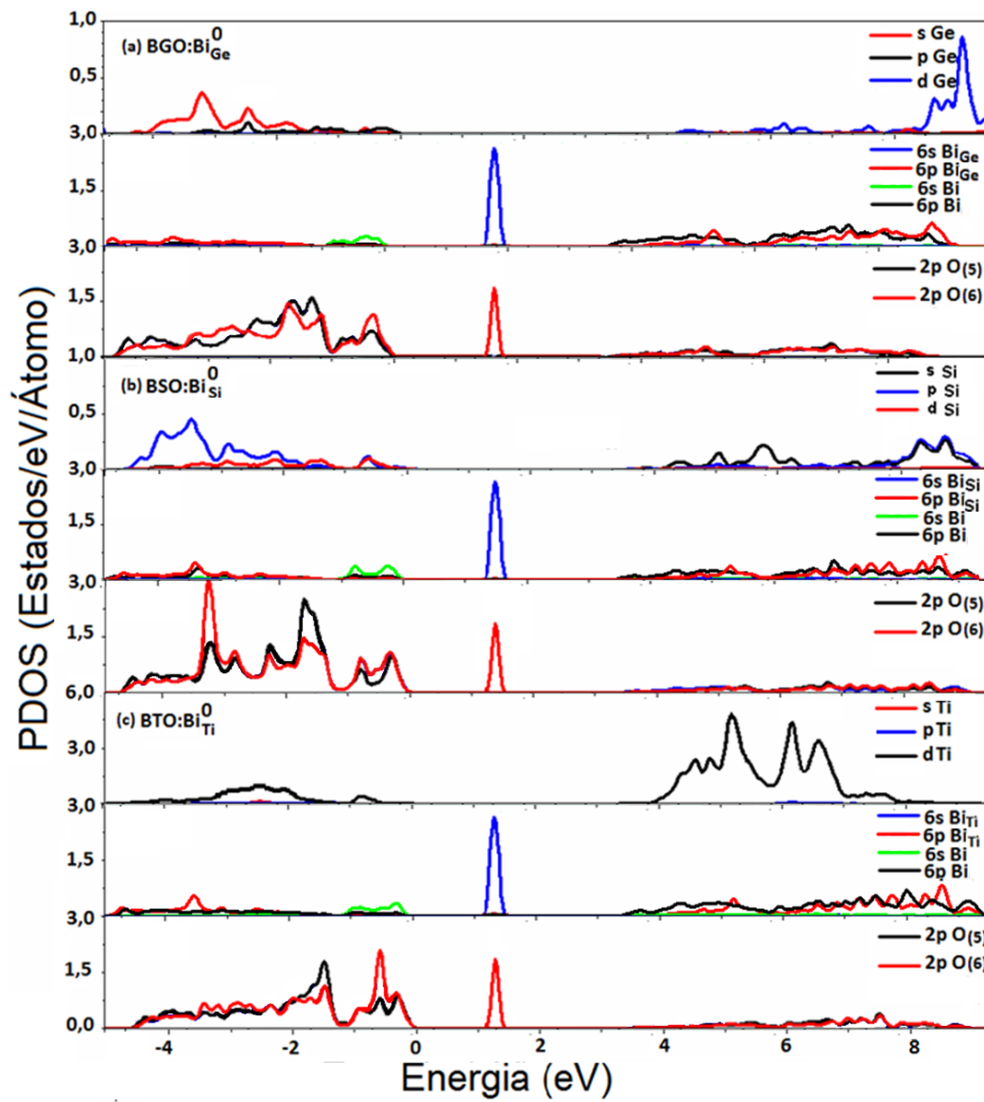


Figura 4.9: Densidades de estados parciais (PDOS) das silenitas $BMO:Bi_M^0$ onde $M=Ge, Si, Ti$.

De acordo com a PDOS apresentada na Figura 4.10, o defeito de carga positiva, Bi_M^{+1} forma uma banda aceitadora dentro do *gap* localizada em 2,38 eV. Essa banda possui um caráter orbital predominante 6s do Bi hibridizado com estados 2p do $O_{(6)}$, para todos os BMO's analisados.

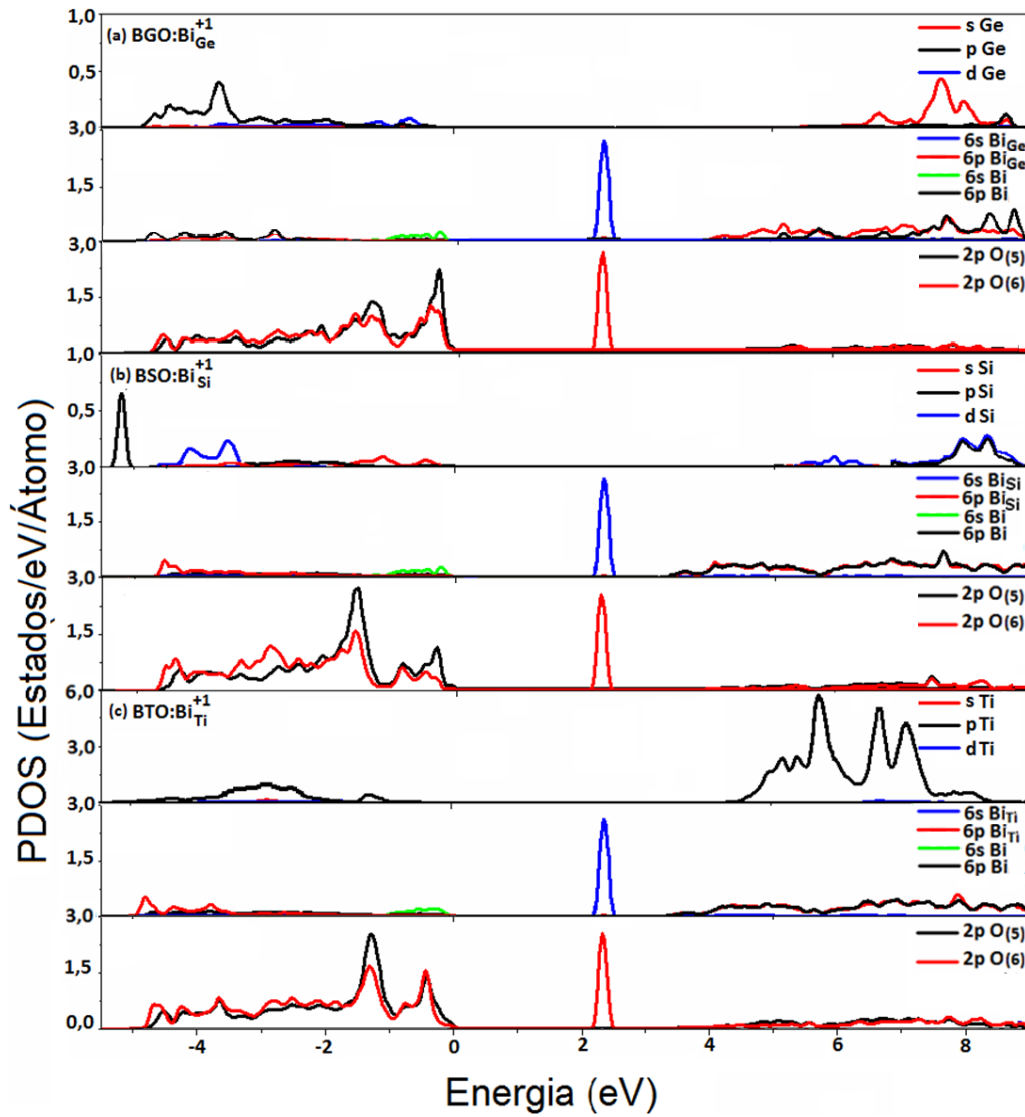


Figura 4.10: Densidades de estados parciais (PDOS) das silenitas $BMO:Bi_M^{+1}$ onde $M=Ge, Si, Ti$.

O defeito de carga negativa, Bi_M^{-1} possui uma banda doadora dentro do *gap* dos BMO's. A Figura 4.11 apresenta a natureza dessa banda para as estruturas carregadas negativamente. De acordo com a PDOS, a banda localizada em 0,36 eV também possui caráter predominante do orbital 6s do Bi hibridizado com estados 2p do $O_{(6)}$.

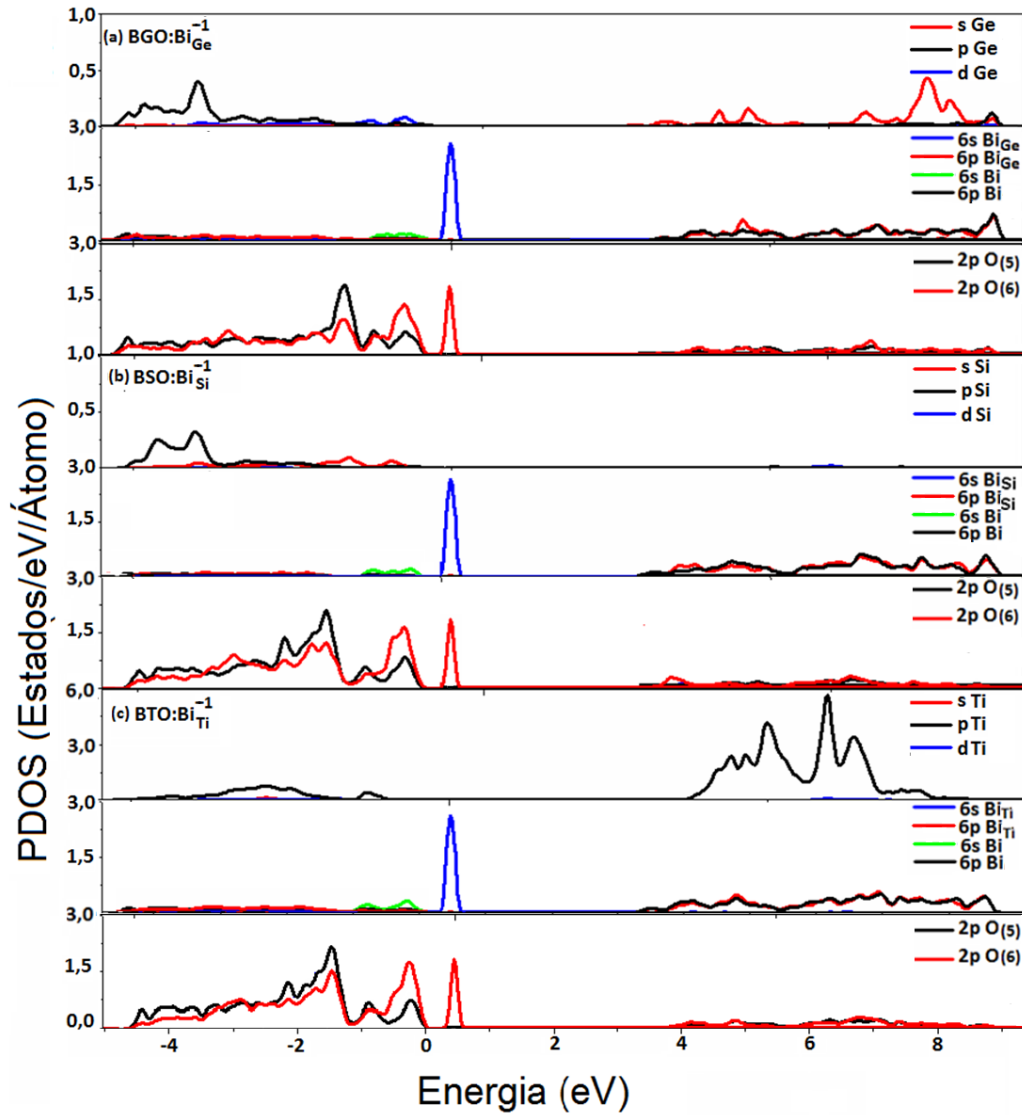


Figura 4.11: *Densidades de estados parciais (PDOS) das silenitas $BMO:Bi_M^{-1}$ onde $M=Ge, Si, Ti$.*

4.3.4 Análise das Ligações Químicas em Silenitas

A análise de Bader soma ao trabalho a confirmação da localização da retirada (ou adição) do elétron nos sistemas estudados. Através da teoria quântica dos átomos em moléculas (QTAIM) (sessão 2.6), foram exploradas informações relacionadas ao estudo da topologia das densidades eletrônicas $\rho(\vec{r})$ obtidas para os casos das silenitas.

A análise foi realizada para todos os quatro sistemas (puro, neutro, carregado positivamente e negativamente) de cada um dos compostos. A natureza de ρ dos autovalores das matrizes Hessianas e os laplacianos não apresentaram diferenças significativas para os átomos mais afastados dos defeitos. Por esse motivo, todos os resultados apresentados

nessa sessão são referentes aos átomos na região de proximidade do defeito. A Figura 4.12 destaca o átomo de Bi que ocupa o sítio do átomo M (Bi_M), os $\text{O}_{(6)}$ que estão ligados ao átomo de Bi_M (formando a coordenação tetraédrica perfeita) e os $\text{O}_{(5)}$ próximos.

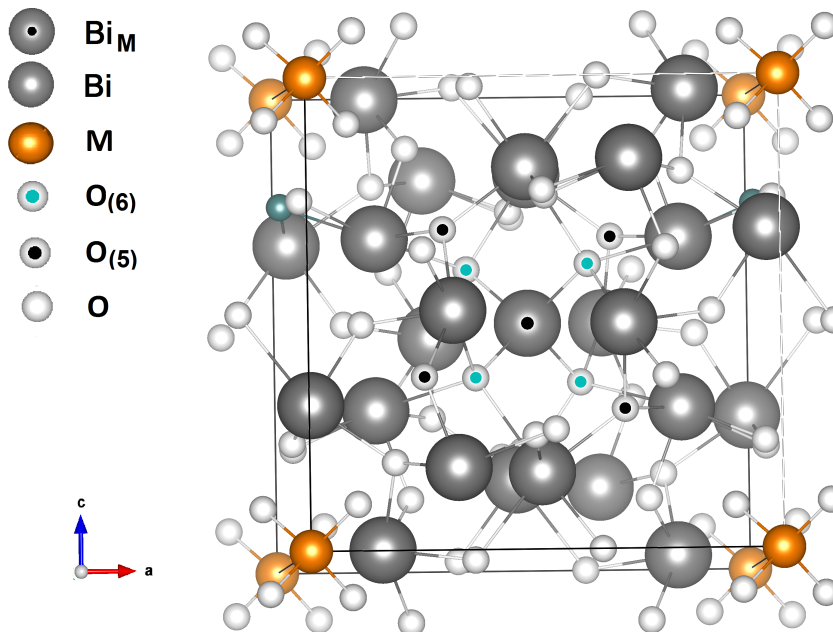


Figura 4.12: Estrutura cristalina dos cristais BMO destacando os oxigênios próximos ao átomo de Bi_M .

Consta no Apêndice C, ao final dessa tese, uma tabela referente as cargas de Bader calculadas no volume atômico para todos os átomos de todas as estruturas (Tabela C.1), uma análise referente a natureza das ligações baseada no laplaciano da densidade eletrônica e razões dos autovalores da matriz Hessiana (Tabela C.2).

A Tabela 4.5 apresenta as cargas de Bader⁵ calculadas para as átomos nas proximidades do defeito, destacados na Figura 4.12.

⁵Os sinais das cargas de Bader representam o saldo líquido de carga atômica. Os sinais positivos e negativos indicam perda e ganho de carga, respectivamente.

Tabela 4.5: *Cargas de Bader calculadas para os átomos próximos ao defeito antissítio Bi_M^q .*

Átomo	Cargas de Bader					
	BMO	BMO:Bi _M ⁰	BMO:Bi _M ⁺¹	BMO:Bi _M ⁻¹	Δq_+	Δq_-
BGO						
Ge (Bi _{Ge})	+2,739	+2,1803	+2,5282	+1,9091	+0,3479	-0,2712
O ₍₆₎	-1,472	-1,3060	-1,2432	-1,4157	+0,0628	-0,1097
O ₍₅₎	-1,345	-1,3713	-1,3716	-1,3703	-0,0003	+0,0010
BSO						
Si (Bi _{Si})	+3,4521	+2,1823	+2,5385	+1,9172	+0,3562	-0,2651
O ₍₆₎	-1,6549	-1,3115	-1,2513	-1,4089	+0,0602	-0,0974
O ₍₅₎	-1,3558	-1,3716	1,3725	-13,735	-0,0009	-0,0019
BTO						
Ti (Bi _{Ti})	+2,1968	+2,1954	+2,5837	+1,9291	+0,3883	-0,2663
O ₍₆₎	-1,3758	-1,3139	-1,2534	-1,4029	+0,0605	-0,0890
O ₍₅₎	-1,3636	-1,3698	-1,3767	-1,3731	-0,0069	-0,0033
	ΔQ_+		ΔQ_-			
	Bi _{Ge} x 4(O ₍₆₎)		+0,60			
	Bi _{Si} x 4(O ₍₆₎)		+0,60			
	Bi _{Ti} x 4(O ₍₆₎)		+0,63			

Os valores para $\Delta q_{+/-}$ foram obtidos através da subtração da carga da atômica da estrutura com defeito carregado (positivo ou negativo) pela carga da estrutura neutra, $\Delta q_{+/-} = (\text{BMO:Bi}_M^{+/-}) - (\text{BMO:Bi}_M^0)$. Já os valores de $\Delta Q_{+/-}$ representam a diferença $\Delta q_{+/-}$ no sítio tetraédrico perfeito referente ao defeito Bi_MO_4 formado pelo átomo Bi_M e quatro oxigênios $\text{O}_{(6)}$.

Com base nos dados da Tabela 4.5, é possível mensurar as diferenças de cargas de Bader ocasionadas pela adição ou retirada do elétron para cada átomo e para a estrutura tetraédrica do defeito.

Quando um elétron é retirado do sistema neutro (configurando BMO:Bi_M^{+1}), há um significativo aumento na perda de carga no átomo Bi_M . Para todos os três casos carregados positivamente (BGO, BSO e BTO), o átomo de Bi_M doa mais carga. Já os $\text{O}_{(6)}$ (ligados ao Bi_M) recebem menos carga e os $\text{O}_{(5)}$ (NNN vizinho) permanecem inalterados.

Quando um elétron é adicionado ao sistema neutro (configuração BMO:Bi_M^{-1}) ocorre uma diminuição de perda de carga do Bi_M e um maior ganho de carga dos $\text{O}_{(6)}$. A

consequência dessa mudança pode ser observada também nas estruturas eletrônicas, onde há o surgimento de uma banda de energia totalmente populada localizada próxima a banda de valência, Figura 4.11.

Avaliando a estrutura tetraédrica Bi_MO_4 formada por ligações $\text{Bi}_M-\text{O}_{(6)}$:

- (1) a retirada de um elétron ($\text{BMO}:\text{Bi}_M^{+1}$) ocasiona em uma perda de aproximadamente 0,60 elétrons para o BGO e BSO e de 0,63 elétrons para o BTO;
- (2) a adição de um elétron ($\text{BMO}:\text{Bi}_M^{-1}$) provoca um ganho de aproximadamente 0,71 elétrons para o BGO, 0,65 elétrons para o BSO e 0,62 elétrons para o BTO.

A diferença entre as cargas para o $\text{O}_{(5)}$ é menor em todos os casos carregados, reforçando que a concentração das diferenças de cargas para os sistemas se localiza na região do sítio do defeito.

A partir dos resultados obtidos através da análise de Bader torna-se possível afirmar a localidade da adição (ou retirada) do elétron na estrutura tetraédrica $\text{Bi}_M - \text{O}_{(6)}$. Baseado nessas informações, e juntamente com os resultados das densidades de estados (DOS) para os três defeitos (sessão 4.2.2.1), pode-se esclarecer a natureza das expansões das distâncias atômicas apresentadas na Tabela 4.4. E compreender a relação direta entre o estado de valência dos defeitos e as expansões dos vizinhos.

Bi_M^0 : A banda semi populada, localizada em aproximadamente 1,68 eV (Figura 4.9), é constituída dos estados 2p do $\text{O}_{(6)}$ e 6s do Bi_M . No defeito neutro, o Bi_M sede um elétron proveniente do par $6s^2$ para satisfazer as ligações com os vizinhos $\text{O}_{(6)}$. Assim, aproximadamente, quatro elétrons de valência do Bi são usados para formar as ligações covalentes tetraédricas, enquanto o quinto elétron permanece ligado fracamente ao Bi_M . O estado de valência do Bi_M pode ser compreendido como $4+$. O defeito neutro Bi_M^0 gera uma repulsão dos NN e NNN vizinhos. Isso acontece devido a dois fatos importantes:

- 1) o raio iônico do Bi é maior do que do átomo M e
- 2) a presença de uma nuvem negativa $6s^1$ espacialmente estendida. Logo o Bi^{4+} repelirá os íons de oxigênios negativos.

Bi_M^{+1} : Nos casos dos defeitos carregados positivamente, a banda aceitadora localizada em $\sim 2,38$ eV (Figura 4.10) indica que, aproximadamente, um elétron foi removido do

orbital $6s$ do Bi_M , configurando $6s^0$. Seu estado de valência é, então, considerado $5+$. A retirada do elétron ocasiona uma pequena expansão dos primeiros vizinhos (quando comparadas ao sistema neutro) e uma larga expansão dos segundos vizinhos. Devido à ausência da nuvem negativa de $6s$, as ligações $\text{Bi}^{5+}-\text{O}_{(6)}$ são mais curtas quando comparadas ao defeito neutro. Ao mesmo tempo, a repulsão eletrostática $\text{Bi}^{5+}-\text{Bi}^{3+}$ é mais forte do que a repulsão $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$. Logo as distâncias dos NNN átomos são consideravelmente mais longas quando comparadas ao defeito neutro.

Bi_M^{-1} : Já para os defeitos de cargas negativas, a presença de um elétron extra ocasiona o surgimento de uma banda doadora, localizada em 0,36 eV (Figura 4.11). O elétron extra é aproximadamente acomodado no orbital $6s^2$ do Bi_M . Configurando o estado de valência $3+$.

Devido a adição do elétron, as distâncias $\text{Bi}_M - \text{O}_{(6)}$ se tornam maiores (quando comparadas ao sistema neutro) havendo uma larga expansão da esfera de coordenação dos primeiros vizinhos e uma pequena expansão dos segundos vizinhos ($\text{O}_{(5)}$). A nuvem eletrônica espacialmente estendida $6s^2$ é mais negativa, então o Bi^{3+} repele os primeiros vizinhos (NN) para mais longe do que o Bi^{4+} . Ao mesmo tempo, o Bi^{3+} repele os NNN vizinhos menos do que Bi^{4+} , devido a baixa interação eletrostática com os vizinhos Bi^{3+} dos sítios cristalográficos regulares. A repulsão eletrostática $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ é mais fraca do que $\text{Bi}^{4+}-\text{Bi}^{3+}$. Os átomos de $\text{O}_{(5)}$ (que são os NNs vizinhos do Bi^{3+} regular) são simplesmente arrastados juntamente com o Bi^{3+} regular (pois são ligados muito mais fortemente a ele).

4.3.5 Energia de Formação do Defeito Antissítio em Silenitas

A fim de verificar se todos os três defeitos BMO são fisicamente realizáveis, e estimar suas estabilidades relativas, foram calculadas as energias de formações dos defeitos. Esse cálculo é realizado através da seguinte equação [128]

$$E_f(\text{Bi}_M^q) = E_T(\text{BMO} : \text{Bi}_M^q) - E_T(\text{BMO}) + \mu_M - \mu_{\text{Bi}} + q(E_{V_{\text{BM}}} + E_F + \Delta V^{(q)}), \quad (4.1)$$

onde: $E_T(\text{BMO} : \text{Bi}_M^q)$ é a energia total da supercélula com defeito (onde o átomo de Bi ocupa o sítio do átomo M); $E_T(\text{BMO})$ é a energia total da mesma supercélula perfeita; μ_M e μ_{Bi} são os potenciais químicos relacionados aos átomos retirados e adicionados (M

e Bi, respectivamente); E_{VBM} é a energia (Ry) do topo da banda de valência; E_F é a energia de Fermi em relação ao topo da banda de valência; q é o estado de carga do defeito e $\Delta V^{(q)}$ é o alinhamento do potencial de referência na supercélula com impureza com o potencial da supercélula que descreve o cristal perfeito.

Os potenciais químicos foram obtidos a partir dos sistemas puros e mais estáveis na natureza (hexagonal para μ_{Ti} , romboédrica para μ_{Bi} , cúbica de face centrada para μ_{Si} e μ_{Ge}) e calculados com base no limite superior a partir da energia total do átomo por célula unitária.

Outro valor importante para o cálculo de energia de formação é o valor da banda de valência (VBM) e a correção do VBM. A posição do VBM da supercélula contendo defeito é diferente daquela relacionada à supercélula perfeita, e a magnitude desta diferença depende do estado de carga. Como citado na sessão 2.8, as estruturas de banda das supercélulas são deslocadas por uma quantidade de energia por influência da presença do defeito. Vários métodos têm sido propostos para alinhar o VBM de um cristal perfeito e um cristal com defeito [55]-[58]. Um dos métodos frequentemente utilizado, e adotado nesse trabalho, é a correção o VBM através do menor nível de energia. Esse desalinhamento é ocasionado pela carga, q . Apesar da influência da carga na estrutura eletrônica do sistema, alguns estados não devem ser influenciados. É utilizado para o alinhamento do potencial, $\Delta V^{(q)}$, a diferença entre os menores autovalores relacionados ao ponto do mínimo da banda de valência [59].

Todos os termos da equação 4.1 foram calculados utilizando o potencial TB-mBJ [27], levando em conta a interação spin-órbita nos átomos de Bi.

A Figura 4.13 apresenta os resultados para a energia de formação de defeito antissítio na matriz cristalina do BGO. A energia de formação do Bi_{Ge}^0 foi calculada com o valor de +6,80 eV enquanto os valores para as energias de formações para Bi_{Ge}^{+1} e Bi_{Ge}^{-1} foram +10,98 eV + E_F e 8,98 eV + E_F , respectivamente. O defeito neutro é o mais estável entre o intervalo de 0 a 2,15 eV, enquanto o defeito negativo torna-se energeticamente favorável para as energias de Fermi entre 2,15 e 3,5 eV. O defeito carregado positivamente também é o mais difícil de ser formado ao longo toda a gama de possíveis energias de Fermi.

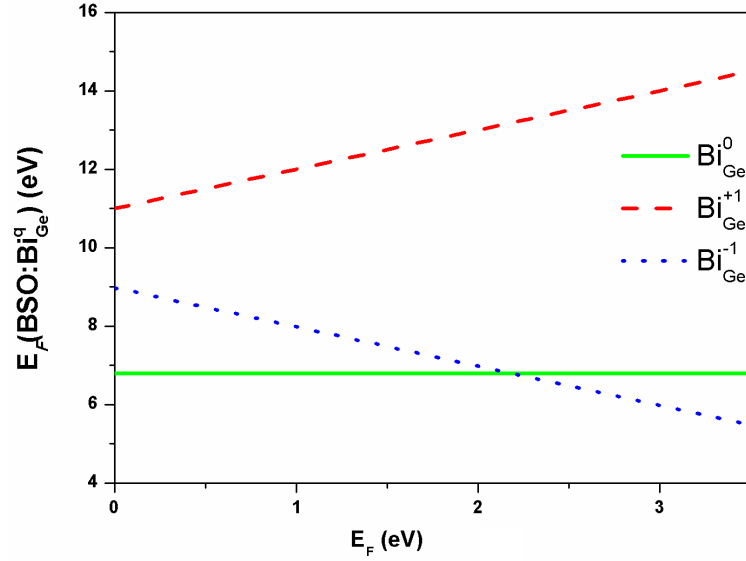


Figura 4.13: Energias de formações dos defeitos Bi_{Ge}^q em função da energia de Fermi (calculada a partir do topo da banda de valência) para o composto BGO.

Já a energia de formação do Bi_{Si}^0 foi calculada com o valor de +6,98 eV, enquanto os valores para as energias de formações para Bi_{Si}^{+1} e Bi_{Si}^{-1} foram +10,63 eV + E_F e 9,20 eV + E_F , respectivamente. A partir da Figura 4.14 pode-se concluir que o defeito é neutro o mais estável no intervalo de 0 a 2,19 eV, enquanto o defeito negativo torna-se energeticamente favorável para as energias de Fermi entre 2,19 e 3,5 eV. O defeito carregado positivamente é o mais difícil de ser formado ao longo toda a gama de possíveis energias de Fermi.

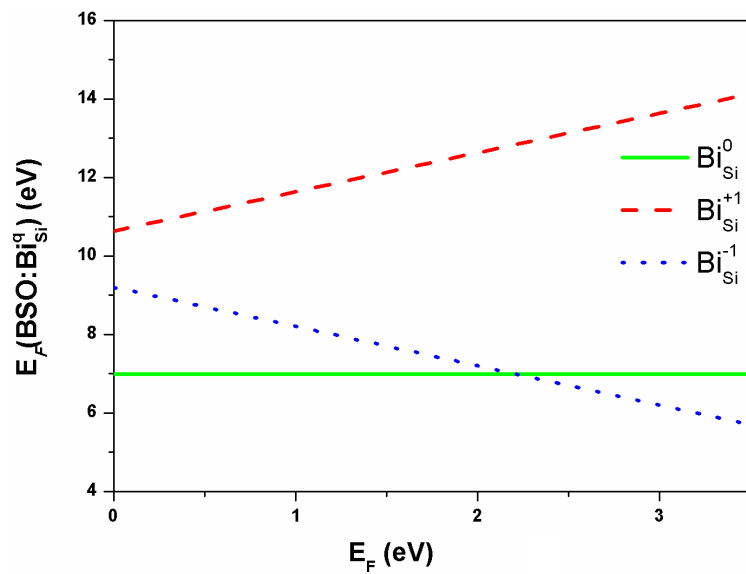


Figura 4.14: Energias de formações dos defeitos Bi_{Si}^q em função da energia de Fermi (calculada a partir do topo da banda de valência) para o composto BSO.

Por fim, a energia de formação do Bi_{Ti}^0 foi calculada com o valor de +6,50 eV, enquanto os valores das energias de formações para Bi_{Ti}^{+1} e Bi_{Ti}^{-1} foram +13,93 eV + E_F e 8,52 eV + E_F , respectivamente. A partir destes resultados é possível analisar as estabilidades relativas dos defeitos carregados em comparação com o defeito neutro, em função de E_F , como mostrado na Figura 4.15. Pode-se concluir que o defeito neutro é o mais estável no intervalo de 0 a 2,02 eV, enquanto o defeito negativo torna-se energeticamente favorável para as energias de Fermi entre 2,02 e 3,5 eV. O defeito carregado positivamente é também o mais difícil de ser formado ao longo toda a gama de possíveis energias de Fermi.

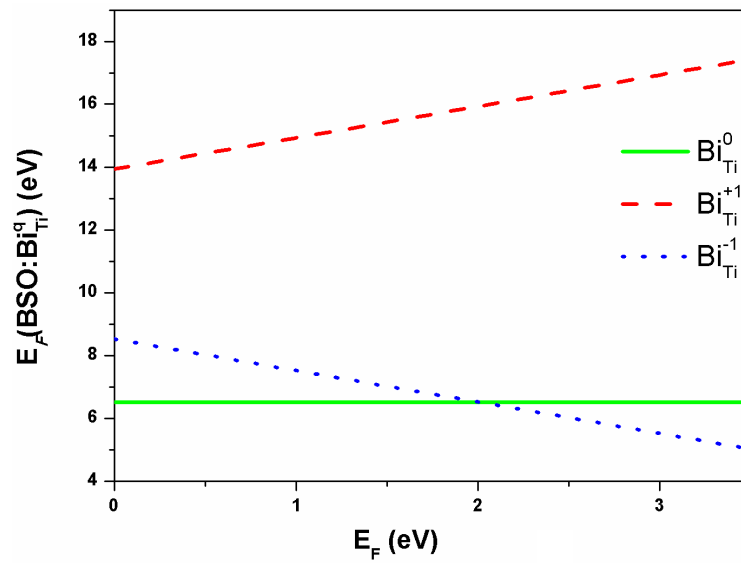


Figura 4.15: Energias de formações dos defeitos Bi_{Ti}^q em função da energia de Fermi (calculada a partir do topo da banda de valência) para o composto BTO.

Os resultados obtidos para o BTO estão em concordância com os obtidos por Lima e Lalic [102]. As energias de formações de defeito para o BTO, indica que o defeito neutro é o mais estável ao longo de possíveis energias de Fermi de 0 a 2 eV. Já para a energia de Fermi na faixa de 2 a 3,3 eV, o defeito de carga negativa se torna mais energeticamente favorável. O defeito de carga positiva é o defeito mais difícil de ocorrer em toda gama de energias de Fermi possíveis [102].

O estado colorido é também chamado de estado natural, pois configura o estado sem nenhum tipo de tratamento (térmico ou óptico), sendo assim o estado de menor energia. O estado mais energeticamente favorável deve dominar esse estado. De acordo com os cálculos realizados, em todos os três casos (BGO, BSO e BTO) o defeito neutro é o mais energeticamente favorável na região de 0 a 2 eV. O defeito neutro deve dominar o estado colorido das silenitas.

4.4 Conclusões Baseadas nos Resultados Obtidos

Com base nos resultados obtidos é possível entender três importantes características dos BMO's com defeito:

- 1) o defeito é capaz de explicar por si só a mobilidade de carga associada ao efeito fotorrefrativo (sessão 4.4.1);
- 2) compreender as transições reversíveis do estado colorido para o estado transparente (sessão 4.4.2);
- 3) o efeito fotocromico, gerador da coloração amarela dos cristais BMO's nos estados colorido e transparente (sessão 4.4.3);
- 4) e, por fim, a presença ou ausência do defeito determina o intervalo de aplicabilidade fotocatalística das silenitas (sessão 4.4.4).

4.4.1 O Efeito Fotorrefrativo em Silenitas

O efeito fotorrefrativo é um efeito de óptica não linear onde certos materiais respondem à iluminação alterando o índice de refração do meio. A iluminação de dois (ou mais) feixes de luz criará um padrão de interferência resultando em áreas iluminadas e áreas escuras no cristal. A migração dos elétrons das regiões iluminadas para as regiões escuras do espaço cristalino é conhecida como foto-indução, esse fenômeno cria um campo de carga espacial devido ao movimento dos elétrons. A variação do índice de refração ocorre como consequência da criação desse campo (chamado de efeito eletro-óptico).

A partir dos resultados do estudo do defeito tipo antissítio é possível descrever o funcionamento do defeito e correlacioná-lo ao efeito fotorrefrativo. A Figura 4.16 apresenta uma representação sucinta de como o defeito se comporta quando é retirado ou adicionado um elétron.

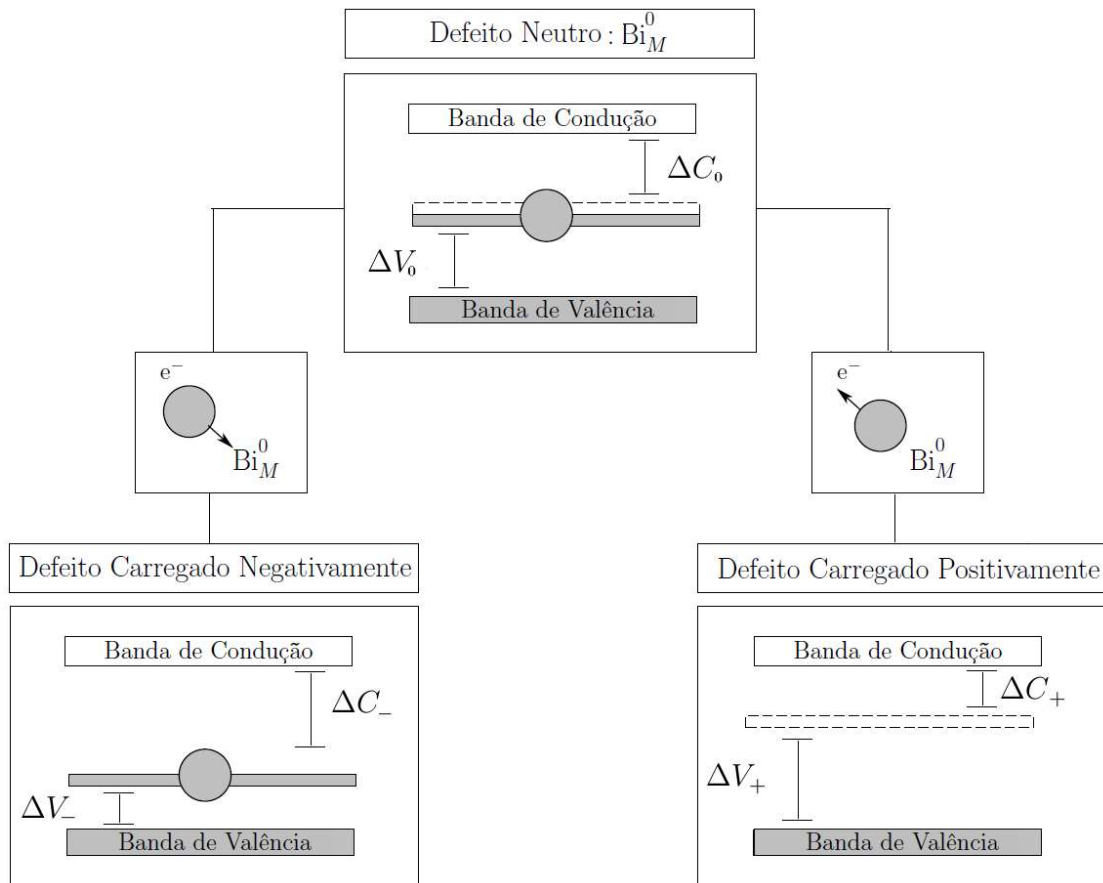


Figura 4.16: Representação esquemática dos possíveis comportamentos do defeito tipo antissítio quando carregado positivamente e carregado negativamente.

Considerando a Figura 4.16⁶, o Bi pertencente ao defeito neutro, Bi_M^0 (centro superior), usa um dos seus elétrons 6s para satisfazer a quarta ligação com os átomos de O vizinhos (mudando o estado de valência de 3+ para aproximadamente 4+). O Bi_M^0 exibe uma configuração $6s^1$, na qual o elétron encontra-se fracamente ligado e o nível de energia encontra-se no meio do *gap*. Quando se adiciona um elétron na estrutura (inferior esquerdo) forma-se o defeito de carga negativa (Bi_M^{1-}). Esse defeito exibe uma configuração aproximada $6s^2$ e descreve o estado de valência aproximado 3+. Quando se retira um elétron da estrutura (inferior direito) forma-se o defeito de carga positiva (Bi_M^{1+}). Esse defeito exibe uma configuração $6s^0$ e descreve o estado de valência 5+.

A banda de energia semi populada, presente no defeito neutro, é tanto aceitadora quanto doadora. Na sessão 4.3.4 foi provado que o elétron é adicionado (ou retirado) do

⁶os valores das diferenças de energia ΔV_q e ΔC_q serão discutidos na próxima sessão

defeito Bi_MO_4 . Nas condições de migração eletrônica, o elétron pode:

- a) ser liberado da banda semi populada. Esse processo dá origem ao defeito carregado positivamente, Bi_M^{+1} , e nesse caso uma banda aceitadora é criada; ou
- b) ser capturado pela banda semi populada. Esse processo dá origem ao defeito carregado negativamente, Bi_M^{-1} , e nesse caso uma banda doadora é formada.

Sob determinada iluminação, os defeitos no cristal agem tanto como doadores quanto aceptadores. Essa ação provê armadilhas para elétrons (Bi_M^{+1}) e buracos (Bi_M^{-1}) em toda a rede, possibilitando assim a migração dos elétrons das regiões iluminadas para as regiões escuras. Essa mobilidade de carga é crucial para que ocorra o efeito fotorrefrativo.

4.4.2 O Processo Reversível do Estado Colorido para o Transparente

Através do estudo realizado, é possível afirmar a influência direta do defeito tipo antissítio nas propriedades termais observadas experimentalmente. Os resultados obtidos reforçam o modelo proposto por Lima e Lalic [102] e concordam com vários fatos experimentais já conhecidos [94, 121, 129]. Medidas de dicroísmo circular magnético (MCD) e ressonância magnética opticamente detectada (ODMR) [94, 121] afirmam que o estado colorido é dominado por defeitos paramagnéticos. O que está em perfeito acordo com os resultados obtidos, pois o defeito neutro Bi_M^0 domina os cristais BMO's no estado colorido⁷ e apresenta configuração paramagnética $\text{Bi}^{4+}:6s^1$. Medidas experimentais realizadas em silenitas no estado transparente apontam que defeitos diamagnéticos dominam esse estado [121, 129], o que também está em perfeito acordo com os resultados obtidos, pois ambos os defeitos carregados possuem caráter diamagnético, $(\text{Bi}^{3+}:6s^2)$ e $(\text{Bi}^{5+}:6s^0)$.

Na Figura 4.16, além de ilustrados os níveis de energia para cada situação do defeito, também está demarcada a localização das diferenças de energia entre a banda de condução (e valência) e o nível de energia localizado dentro do *band gap* em cada caso carregado. A Tabela 4.6 apresenta os valores de ΔVq e ΔCq para os níveis de energia que são introduzidos no *band gap* em cada caso ($q=-1, 0, +1$):

⁷como visto na sessão 4.2.7 o defeito neutro é mais energeticamente favorável até ~ 2 eV

Tabela 4.6: *Diferenças de energia dentro dos band gaps para cada caso (onde Δ representa a diferença entre o nível de energia dentro do gap e a) o fundo da banda de condução (ΔC_q) e b) o topo da banda de valência (ΔV_q)) e a correlação entre cores e faixas de energia dos fótons.*

Diferenças de energias dentro do <i>band gap</i> (eV)			
	BGO	BSO	BTO
Defeito Neutro			
ΔC_0	1,696	1,673	1,689
ΔV_0	1,694	1,677	1,681
Defeito Carregado Negativamente			
ΔC_-	3,026	2,989	3,012
ΔV_-	0,364	0,361	0,358
Defeito Carregado Positivamente			
ΔC_+	1,008	0,976	0,998
ΔV_+	2,382	2,374	2,372
Cor	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)	
Infravermelho	0,12–1,65	0,10–700	
vermelho	1,65–2,00	620–750	
amarelo	2,10–2,17	570–590	
verde	2,17–2,40	495–570	
azul	2,40–2,75	450–495	
violeta	2,75–3,26	380–450	

A partir das informações apresentadas é possível embasar o processo reversível do estado colorido para o transparente. Baseado no esquema apresentado na Figura 4.17:

- No estado colorido (superior esquerdo), o cristal apresenta banda de energia semi populada. Quando o estado colorido é submetido à uma excitação de luz vermelha (1,7–2,0 eV) ou tratamento térmico (10–20 min à 500°C) elétrons são liberados ou capturados (superior direito) e o cristal passa do estado colorido para o estado transparente (inferior direito).
- Quando o estado transparente é submetido a uma excitação de luz azul (2,50–2,75 eV) ou violeta (2,75–3,26 eV) ocorre a excitação de um elétron do topo da banda de valência para a banda aceitadora ou a excitação da banda doadora para a banda de condução (inferior esquerdo). Em ambos os casos os níveis carregados desaparecem

e haverá apenas a presença da banda no centro do *gap*. Quanto mais tempo essa excitação energética durar, maior será a probabilidade da criação das bandas (aceitadoras e doadoras). Após algum tempo de excitação contínua, a banda do meio deve desaparecer completamente e apenas os defeitos Bi_M^{-1} e Bi_M^{+1} constituirão o cristal. O BMO passará então do estado transparente para o estado colorido (superior esquerdo).

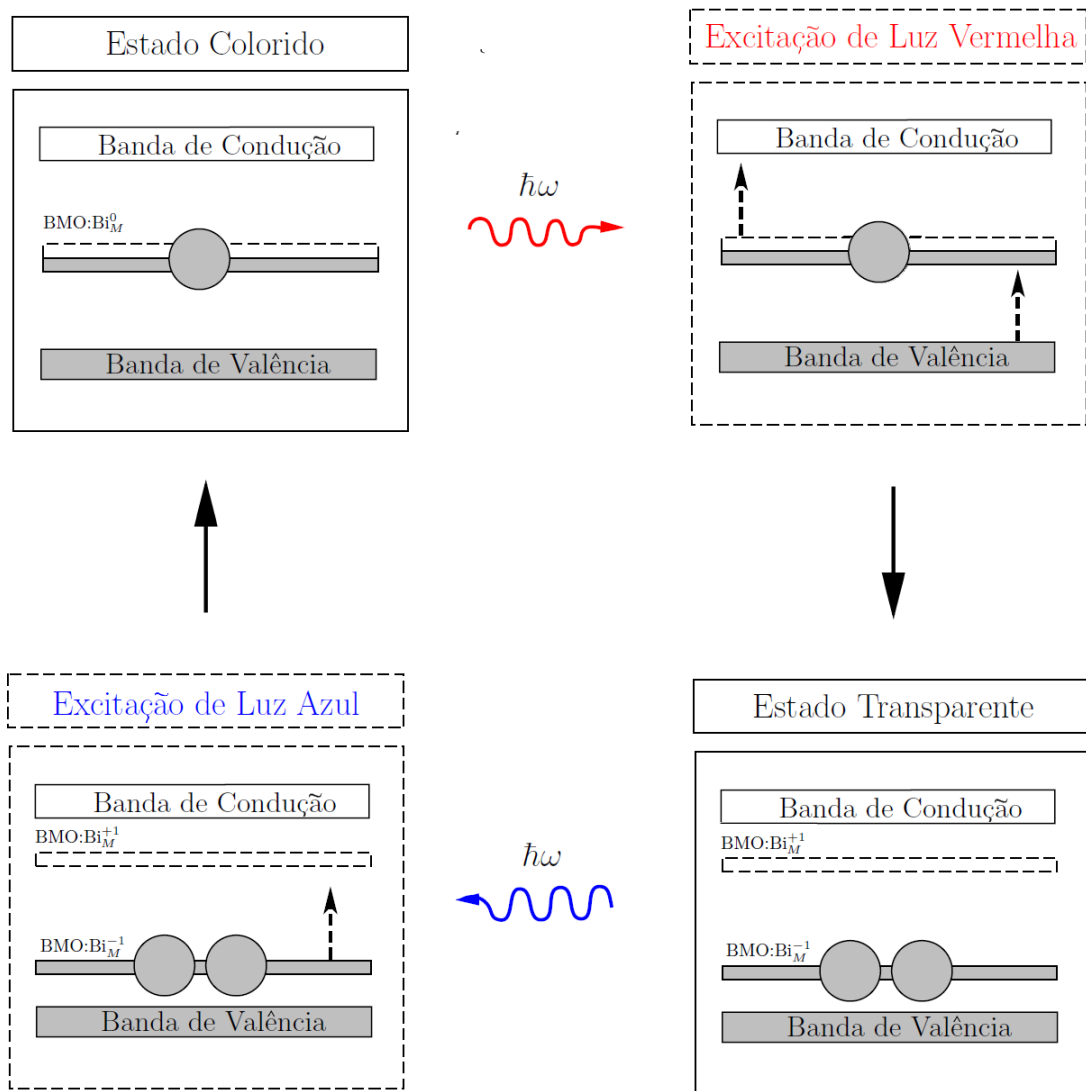


Figura 4.17: Esquema representativo do processo reversível dos estados colorido para o transparente nos cristais BMO's..

No estado colorido os cristais silenitas são dominados por defeitos neutros e nos estados transparentes por estados carregados (positivamente e negativamente).

4.4.3 O Efeito Fotocrômico nos Cristais Silenitas

As silenitas no estado natural possuem coloração amarelada (estado colorido). A presença de defeitos intrínsecos causam mudanças diretas no espectro de absorção dos BMO's. O fato de que, mesmo sem dopagem, os cristais apresentam coloração no estado natural está diretamente ligado a presença do defeito antissítio.

A Figura 4.18 apresenta os espectros de absorção óptica experimental em temperatura ambiente para o caso do BGO e BTO com a presença do defeito antissítio (curva azul) e os espectros de absorções ópticas calculados para os defeitos nos casos do BGO e BTO.

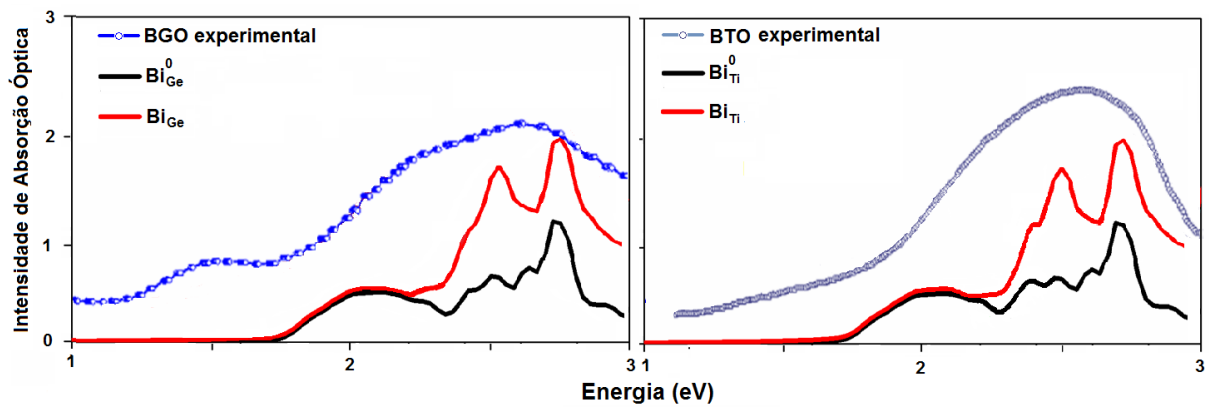


Figura 4.18: Espectros de absorção óptica calculados para os casos do BGO e BTO com a presença do defeito antissítio. As curvas pretas representam as contribuições dos defeitos com estados de cargas neutro, as curvas em vermelho representam as contribuições dos três defeitos ($q=-1, 0, +1$) e as curvas em azul representam os espectros de absorção experimentais [121] para o BGO e BTO não dopados a temperatura ambiente.

De acordo com a Figura 4.18, é possível observar o aparecimento de um ombro que compõe a borda de absorção das silenitas, centrado próximo a 2 eV, no espectros teóricos calculados. Espectros experimentais são compostos pelas superposições de todos os três defeitos, pois os três estados de cargas podem existir concomitantemente nos cristais em temperatura ambiente. Essa contribuição é representada pela curva em vermelho, correspondendo a soma dos três tipos de defeitos (neutro, positivo e negativo). A borda de absorção óptica dos BMO's é influenciada diretamente pelo defeito neutro (curva em preto). Esse ombro na absorção óptica é capaz de explicar as propriedades fotocromáticas presentes nos cristais BMO's. A cor amarela das silenitas é associada a absorção na faixa de 2.10–2.17 eV. Os espectros de absorção óptica calculados revelam que a borda de absorção por volta da região do amarelo é associada ao defeito neutro. Os resultados teóricos obtidos apresentam boa concordância com os dados experimentais observados. O defeito neutro

é o defeito mais energeticamente favorável e por isso deve ser dominante nas silenitas no estado natural enquanto os estados carregados dominam o estado transparente.

4.4.4 Propriedades Fotocatalíticas nas Silenitas

Recentes investigações de absorção óptica e energia de *band gap* das silenitas, conectadas com as propriedades fotocatalíticas, revelaram significantes diferenças entre os materiais preparados na forma de monocristais e policristais e na forma de nanofibras. No primeiro caso, a borda de absorção óptica dos BMO's são reportadas como sendo 2,3 a 2,8 eV [10], [136], [137], [138] e [139]. Os mono e policristais são capazes de agir como materiais fotocatalíticos sob irradiação da luz visível, o que os torna mais eficientes do que outros materiais já existentes. Em contrapartida, a absorção óptica mensurada nas nanofibras de BMO's não reportam a existência de nenhum defeito intrínseco e sua borda de absorção óptica foi obtida como sendo 2,94 eV e 3,05 eV [140], acima da energia da luz visível.

Com base nos resultados da Figura 4.18, pode-se notar que a absorção na região da luz visível pode ser atribuída ao defeito antissítio. Partindo da ideia que o defeito antissítio é sempre apresentado na forma cristalina das silenitas [118], o *band gap* é reduzido e a luz na região do visível é absorvida. He *et al.* [141] já haviam atribuído a absorção óptica ao defeito antissítio Bi_{Ge} , entretanto, consideraram o defeito intrínseco e vacâncias de oxigênio, i. e., $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{3+} + \text{V}_{\text{O}}^{+}$. No caso das silenitas nanofibras, ausência de defeitos antissítios descola a borda de absorção para energias mais altas, o que pode ser comparada as energias de *gap* dos materiais puros (Tabela 4.3). Assim, o intervalo de aplicabilidade fotocatalítica é modificado do visível para o ultravioleta.

Capítulo 5

Conclusões Gerais e Perspectivas

5.1 Conclusões

No presente trabalho foram estudadas, teoricamente, as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do tetraborato de magnésio, MgB_4O_7 , puro. Também foi detalhado o estudo envolvendo as propriedades estruturais e eletrônicas do defeito Bi_MO_4 ($q=-1, 0, +1$) em silenitas $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M=\text{Ge, Si, Ti}$). Todo estudo foi desenvolvido através método LAPW baseado na a teoria do funcional da densidade (DFT) implementada no código Wien2K.

MgB_4O_7

Os valores calculados para os parâmetros de rede, a b e c, o volume da célula unitária e as posições atômicas do MgB_4O_7 estão em boa concordância com valores experimentais [81]. O volume da célula unitária teve um decréscimo de aproximadamente 0,6%.

Baseando-se nos cálculos da estrutura eletrônica, o tetraborato de magnésio é um material isolante com um amplo *band gap* de 9,58 eV. Quanto à natureza do *gap*, os resultados indicaram que o MgB_4O_7 possui *gap* direto, $\Gamma \rightarrow \Gamma$. O cálculo da densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) revelou o espectro da distribuição das bandas de energia, bem como seu caráter orbital por volta do *band gap*. No topo da banda de valência predominam estados p dos átomos de oxigênio e o fundo da banda de condução é formado, em sua maioria, por estados p dos átomos de boro que compõe a estrutura local trigonal.

As propriedades ópticas para o tetraborato de magnésio foram obtidas a partir do

tensor complexo dielétrico, $\varepsilon(\omega)_{ij}$. A partir da análise desse tensor foi possível interpretar, teoricamente, as transições eletrônicas do MgB_4O_7 . A análise revelou que o MgB_4O_7 é um cristal opticamente anisotrópico, especialmente distinto ao longo do menor eixo axial (b) da célula unitária. Os resultados revelaram que a borda de absorção se encontra perto da energia de 9,58 eV e que o primeiro pico é decorrente das possíveis transições eletrônicas entre os estados 2p populados dos oxigênios e 2p vazios do boro dentro dos grupo trigonal BO_3 .

O Defeito Antissítio Bi_MO_4 em silenitas

Os resultados obtidos em relação às silenitas puras mostram que o volume da estrutura otimizada possui valores próximos em relação ao volume medido experimentalmente. Os volumes das estruturas calculadas tiveram um aumento de +5% para as estruturas do BSO e BGO e de +4% para a estrutura do BTO quando comparados aos valores experimentais [110]-[111]. Verifica-se, então, que os dados obtidos com a otimização computacional são satisfatórios e possuem boa concordância com os dados experimentais. O *band gaps* calculados para os BMO's puros possuem valores de 3,39 eV para o BGO, 3,35 eV para o BSO e 3,37 eV para o BTO, enquanto os valores experimentais se encontram entre 3,20-3,28 eV para todos os três BMO's.

Os resultados das estruturas eletrônicas e análise de das ligações químicas, para as silenitas com a presença do defeito antissítio (Bi_MO_4), apontam a quebra do par $6s^2$ do Bi no defeito neutro (Bi_M^0) para satisfazer as ligações com os oxigênios vizinhos. O Bi do defeito neutro possui configuração eletrônica $6s^1$. Após uma captura ou emissão de elétron, o Bi assume as configurações $6s^2$ ou $6s^0$, respectivamente, formando os defeitos carregados Bi_M^{-1} e Bi_M^{+1} . Todos os três defeitos introduzem níveis de energia dentro de *gap*. Uma banda semi ocupada no Bi_M^0 , uma banda doadora no Bi_M^{-1} e uma aceitadora no Bi_M^{+1} .

A partir da análise das ligações químicas, foi possível confirmar a localidade da adição ou retirada do elétron nos sistemas com a presença do defeito. Em ambos os casos o elétron é retirado ou adicionado por volta de região tetraédrica perfeita do Bi_MO_4 .

Os resultados referentes às análises de estabilidades relativas do defeito demonstraram que o defeito neutro é o mais estável em um intervalo aproximado de 0 a 2 eV, dominando o estado natural do hospedeiro (conhecido como estado colorido).

Os espectros de absorção óptica demonstraram que a coloração do estado natural é

associada ao defeito neutro.

Os resultados também apontam que a presença do defeito antissítio é capaz de explicar por si só a mobilidade de carga geradora do efeito fotorrefrativo. Através dos níveis de energia introduzidos no *band gap* pela presença do defeito antissítio foi possível compreender as transições reversíveis do estado colorido para o estado transparente.

5.2 Perspectivas Relacionadas a Tese

As perspectivas relacionadas ao tetraborato de magnésio, MgB_4O_7 , envolvem:

- (i) futuros estudos com o tetraborato de magnésio através de simulações incluindo a presença de impurezas na estrutura cristalina. Quanto aos dopantes, foram escolhidos os lantanídeos Dy e Ce, devido a sua grande aplicação na área de física médica;

As perspectivas relacionadas ao cálculo da energia de formação de defeito para os silenitas são:

- (ii) publicação dos resultados do estudo da energia de formação de defeito, análise das ligações químicas e confirmação do modelo de funcionalidade do defeito.

Em princípio, o estudo do defeito antissítio Bi_MO_4 , a nível DFT, está concluído.

Referências

- [1] SHOLL, D. S.; STECKEL, J. *Density functional theory: a practical introduction* John Wiley e Sons Ltd, New Jersey (2009).
- [2] PROKIC, M. **Nucl. Instrum. Methods** 175, 83 (1980).
- [3] SCHÖN, C. G. **O Estado de São Paulo** p. A2 - A2 (2015).
- [4] BARBOSA, E. A.; VERZINI, R.; CARVALHO, J. F. **Opt. Commun.** 263 189 (2006).
- [5] GESUALDI, M. R. R.; SOGA, D.; MURAMATSU, M. **Opt. Laser Technol.** 39 98 (2007).
- [6] MARINOVA, V. *et al.* **Opt. Lett.** 36 1981 (2011).
- [7] GEORGES, M. P.; SCAUFLAIRE, V. S.; LEMAIR, E. P. C. **Appl. Phys. B** 72 761 (2001).
- [8] MIHAILOVIC, P. *et al.* **Opt. Mater.** 30 1079 (2008).
- [9] EFREMIDIS, A. T. *et al.* **Appl. Phys. B** 95 467 (2009).
- [10] YAO, W. F. *et al.* **Chem. Phys. Lett.** 377 501 (2003).
- [11] HA, C.; GU, G. **Scr. Mater.** 54 1221 (2006).
- [12] LIMA, A. F.; FARIAS, A. S.; LALIC, M. V. **Journal of Applied Physics** 110 083705 (2011).

- [13] VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* São Paulo: Editora Livraria da Física (2004).
- [14] MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. **Química Nova** n. 18, p.44 (1991).
- [15] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. 1927 **Ann. d. Phys.** v. 389, n. 20, p. 457–484, Published Online: March 14 (2006).
- [16] HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Phys. Rev. B** V.13,n. 3B, p. B864 (1964).
- [17] KOHN, W.; SHAM, L. J. **Phys. Rev.** V. 140, n. 4A, p. A1133–A1138 (1965).
- [18] COTTENIER, S. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* ISBN 978-90 (2013).
- [19] MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* 1^a. ed. Cambridge (2004).
- [20] CAPELLE, K. *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theor. Condensed Matter*, São Carlos, v. 5 (2006).
- [21] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2. ed. Wiley-VCH Verlag (2001).
- [22] DAVID S.; SHOLL, J. A. S. *Density Functional Theory: A Practical Introduction* 1 ed. New Jersey: John Wiley e Sons (2009).
- [23] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. . v. 77,n. 18, p. 3865-3868 (1997).
- [24] BECKE, A. D. **Phys. Rev. A** v. 38, n. 6, p.3098-3100 (1988).
- [25] KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA, P. **Phys. Rev. B** (2011).
- [26] TRAN, F.; BLAHA, P. **Phys. Rev. Lett.** v. 102, p. 226401 (2009).
- [27] BECKE, A. D.; JOHNSON, E.J. **Chem. Phys.** 124 ISSN 221101 (2006).
- [28] ANDERSEN, O. K. **Phys. Rev. B** American Physical Society, v. 12, n. 8, p. 3060-3083 (1975).
- [29] SLATER, J. C. **Phys. Rev.** v. 51, n. 10, p. 846-851 (1937).

- [30] SINGH, D. J.; SEO, S. S. A; LEE, H. N. **Phys. Rev. B** 82 180103 (2010).
- [31] KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA. P. **Phys. Rev. B** 83 195134 (2011).
- [32] DANTAS, J. M. *Estudo Teórico das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas dos compostos BaY_2F_8 e $BaAl_2O_4$* (2012).
- [33] ACOSTA, C. A. M. *O acoplamento Spin-Orbita no estudo de fases topológicas em uma rede hexagonal de baricentros*, Dissertação de mestrado, Instituto de Física, USP, São Paulo (2013).
- [34] BLAHA, P. *et al. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. SBN 3-9501031-1-2. ed. Viena: Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria) (2001).
- [35] GUILLERMET, A. F. **International Journal of Thermophysics** v. 16 (1995).
- [36] MACDONALD, A. H. *et al.* **Phys. C: Sol. St. Physics**, v. 13, p. 2675 (1980).
- [37] BLOCHL, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. **Physics Review B** 49 16223-16233 (1994) .
- [38] BARNES, R.G.L. **Trans. Nucl. Sci.** vol. 31 249 -252 (1984).
- [39] BASS, M *et al. Handbook of optics* vol. 1, 2nd ed. McGraw-Hill, New York (1995).
- [40] LIMA, A. F. *Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de três materiais dielétricos* Aracaju (2010).
- [41] SANTOS, C. *Estudo Teórico das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas do Tetraborato de Lítio ($Li_2B_4O_7$)*, dissertação de mestrado, UFS (2014) .
- [42] DRESSELHAUS, M. S. *Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids* (2001).
- [43] WOOTEN, F. **Optical Properties of Solids**. New York: Academic Press (1972).
- [44] AMBROSCH-DRAX, C.; SOFO, J. O. *Linear optical properties of solids within the full-potentiallinearized augmented planewave method* Condensed Matter (2004).

- [45] ENDERLEIN, R.; HORING N. J. *Fundamentals of semiconductor physics and devices*, World Scientific, Singapore (1997).
- [46] BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, (1990).
- [47] BADER, R. F. W.; NGUYEN-DAND, T. T.; FTAL Y. **Rep. Prog. Phys.** 44, 893 948 (1981).
- [48] MATTA, C. F.; BOYD, R. J. *An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley, CH (2007).
- [49] OLIVEIRA, X. C. *Estudo da Estrutura Eletrônica de Monômeros e Dímeros Neutros e Dicatiónicos de Moléculas Aromáticas*, Dissertação de Mestrado, UnB (2015).
- [50] YU, M.; TRINKLE, D. R. *Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration*, J. Chem. Phys. 134, 064111 (2011).
- [51] MOURA, C. S. *Defeitos pontuais em compostos intermetálicos ZrNi e Zr₂Ni estudados por dinâmica molecular* (2002).
- [52] HATTORI, H. *Estudo das cristalinidade de filmes finos de nitreto de índio e simulado pelo pacote de programas Wien2k*, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo (2016).
- [53] KROGERR, F. A. *The Chemistry of Imperfect Crystals* (Amsterdam: North-Holland) (1974).
- [54] BARAFF, G. A.; Schluter, M. **Phys. Rev. Lett.** 55 1327 (1985).
- [55] NORTHRUP, E. J.; NEUGEBAUER, J. **Phys. Rev. B** 52, R17 001 (1995).
- [56] GARCIA, A.;NORTHRUP E. J. **Phys. Rev. Lett.** 74, 1131 (1995).
- [57] HEDIN, L.; LUNDQVIST, S. **Solid State Phys.** 23, 1(1969).
- [58] SHIM, J. *et al.* **Phys. Rev. B** 71, 035206 (2005).
- [59] ZYWIETZ, A.; FURTHMULLER, J.;BECHSTEDT, F **Phys. Rev. B** 59, 15 166 (1999).

- [60] BØTTER-JENSEN L. S.; MCKEEVER. W. S.; WINTLE, A. G. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry* Amsterdam: Elsevier (2003).
- [61] YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. *Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications* John Wiley and Sons (2011).
- [62] MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses* Ashford: Nuclear Technology Publishing (1995).
- [63] CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. *Theory of thermoluminescence and related phenomena* Singapore: World Scientific Publishing Co. (1997).
- [64] MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M. **Radiat. Prot. Dosim.** 104, 263 (2003).
- [65] KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurements* John Wiley and Sons, Inc. (2000).
- [66] PASSMORE, C.; KIRR, M. **Radiat. Prot. Dosim.** 144, 155 (2011).
- [67] PROKIC, M. **Radiat. Prot. Dosim.** 125, 247 (2007).
- [68] FURETTA, C. *et al. Applied Radiation and Isotopes , Industry and Medicine* (2000).
- [69] SALAH, N. *et al. NASA Astrophysics Data System (ADS)* (2013).
- [70] BARROS, V. S. M. *et al. Radiat. Meas.* 45 435-437 (2009).
- [71] BARROS, V. S. M. *et al. Radiat. Meas.* 43 345- 348 (2008).
- [72] BLAIR, M. W. *et al. Phys. Status Solidi A* 206 904-909 (2009).
- [73] BLAIR, M. W. *et al. J. Lumin.* 130 825-831 (2010).
- [74] DORENBOS, P.; ALLOYS, J. **Compd.** 488 568-573 (2009).
- [75] DORENBOS, P.; BOS, A. J. J. **Radiat. Meas.** 43 139-145 (2008).
- [76] BOS, A. J. J. *et al. Radiat. Meas.* 43 222-226 (2008).
- [77] YOU, F. *et al. J. Phys.: Condens. Matter* 23 215502 (2011).

- [78] ORANTE-BARRÓN, V. R. et.al. **J. Lumin.** 131 1058-1065 (2011).
- [79] OLIVEIRA, L. C. *et al.* **J. Lumin.** (2012).
- [80] AKSELROD, M. S.; MCKEEVER, S. W. S. **Radiat. Prot. Dosim.** 81 167-176 (1989).
- [81] YUKIHARA, E. G. *et al.* **J. Lumin.** 133, 203 (2013).
- [82] EFENDIEV, S. M. *et al.* **Phys. Stat. Sol. A: Appl. Res.** 74, 17 (1981).
- [83] GUNTER, P.; HUIGNARD, J.P. *Photorefractive Materials and Their Applications*, Springer, Berlin (1990).
- [84] GUNTER, P.; HUIGNARD, J.P. *Photorefractive Materials and Their Applications II* Springer, Berlin (1991).
- [85] FREJLICH, J. *Photorefractive Materials: Fundamental Concepts, Holographic Recording, and Materials Characterization* Wiley, Inter-science (2006).
- [86] POUET, B.; KRISHNASWAMY, S. **Appl. Opt.** 35, 787 (1996).
- [87] VAINOS, N.A.; GOWER, M.C. **Opt. Lett.** 16, 363 (1991).
- [88] TONCHEV, D.; ZHIVKOVA, S.; MITEVA, M. **Appl. Opt.** 29, 4753 (1990).
- [89] STEPANOV, S. I. **Rep. Prog. Phys.** 57 (1), 39 (1994).
- [90] BERZINS, G. J.; GRASER, M. **Appl. Phys. Lett.** 34 (8), 500 (1979).
- [91] FOOTE, P.D.; HALL, T.J. **Opt. Comm.** 57, 201 (1986).
- [92] PAPAOGLOU, D.G.; APOSTOLIDIS, A.G.; VANIDHIS, E.D. **Appl. Phys. B** 65, 499 (1997).
- [93] AHMAD, I. **J. Ap. Phys.** (2011).
- [94] AHMAD, I. **Phys. Rev. B** 79, 033107 (2009).
- [95] SHAMONINA, E.; *et al.* **Opt. Comm.** 146, 62 (1998).
- [96] CHMYREV, V.; SKORIKOV, V.; LARINA, E. **Inorg. Mat.** 42, 381–392 (2006).

- [97] CARVALHO, J. F. *et al.* **Opt. Mat.** 13, 333–338 (1999).
- [98] CARVALHO, J. F.; HERNANDES, A.C. **Cryst. Res. Technol.** 40, 847–851 (2005).
- [99] REYHER, H.J; HELLWIG, U.; THIEMANN, O. **Phys. Rev. B** 47 5638 (1993).
- [100] EGORYSHEVA, A. V. *Inorg. Mater.* 45 1253 (2009).
- [101] BRIAT, B. *et al.* **J. Phys.: Condens. Matter** 7 6951 (1995).
- [102] LIMA, A. F.; LALIC, M. V. **J. Appl. Physics** 110, 083705 (2011).
- [103] AHMAD, I.; MARINOVA, V.; GOOVAERTS, E. **Phys. Rev. B** 79 033107 (2009).
- [104] VALANT, M.; SUVOROV, D. **Chem. Mater.** 14 3471 (2002).
- [105] EGORYSHEVA, A. V. **Inorg. Mater.** 45 1253 (2009).
- [106] VOGT, H. *et al.* **J. Appl. Phys.** 90 3167 (2001).
- [107] FREJILICH, J. *et al.* **J. Appl. Phys.** 101 043101 (2007).
- [108] FREJULICH, J. *et al.* **J. Opt. A: Pure Appl. Opt.** 10 104005 (2008).
- [109] LIMA, A. F.; LALIC, M. V. **J. Phys.: Condens. Matter** 25 495505 (2013).
- [110] LIMA, A. F.; LALIC, M. V. **Comput. Mater. Sci.** 49 321 (2010).
- [111] RADAEV, F. *et al.* **Kristallografiya** v. 35, p. 361 (1990).
- [112] EFENDIEV, Sh. M. *et al.* **Phys. Status Solidi A: Appl. Research** v. 74, p. 17 (1982).
- [113] BARBIER, J. *et al.* **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.** 27 (1990) .
- [114] WEI, W.; DAI, Y.; HUANG, B. **J. Phys. Chem. C** 113, 5658 (2009).
- [115] MALKIN B.Z. *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions* Ed. A. A. Kapyanskii and R. M. Macfarlane, Ch.2, 13 (1987).
- [116] SPECTRA *Copyright 1995-2008 Software Spectra, Inc.*
- [117] HOU, S. L.; LAUER, R. B.; HARVILL, M. L. **Appl. Phys.** 44, 2652 (1973).

- [118] OBERSCHMID, R. **Phys. Status Solidi A** 89, 263 (1985); B. C. Grabmaier and R. Oberschmid, **Phys. Status Solidi A** 96, 199 (1986).
- [119] SCHORIKOV, V. M. *et al.* **Spirin, Inorg. Mater.** 38, 172 (2002).
- [120] FARIAS, S. A. S, *Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do $Bi_4Ge_3O_{12}$ dopado com Nd e dos três sillenites $Bi_{12}MO_{20}$, $M = Ge, Si, Ti$* , UFS, Aracaju (2010)
- [121] BRIAT, B. *et al.* **Photorefractive Materials and their Applications** vol 2, ed P Gunter and J P Huignard (Berlin:Springer) (2006).
- [122] OBERSCHMID, R. **Phys Status Solidi a** 89 263 (1985).
- [123] SCHIMER, O. F. **J. Phys.: Condens. Matter** 18 R667 (2006).
- [124] SOUSA, C.; ILLAS, F. **Phys. Rev.** 50 , p. 13974 (1994).
- [125] GLASSFORD, K.M.; CHELIKOWSKY, J.R. **Phys. Rev.**, 46 , p. 1284 (1992).
- [126] FAHMI, A.; MINOT, C.; SILVI, B.; CAUSÁ, M. **Phys. Rev** 47, p. 11717 (1993).
- [127] SILVI, B. *et al.* **J. Phys. Chem. Solids**, 52, p. 1005 (1991).
- [128] KOMSA, H.; RANTALA, T. T.; PASQUARELLO, A. 2012, **Phys. Rew. B** 86, 045112 (2012).
- [129] MARQUET H. *et al.* **Opt. Mater.** 11 53 (1998).
- [130] LIMA, A. F.; SOUZA, S. O.; LALIC, M. V. **J. Appl. Phys.** vol. 106 (2009).
- [131] ANTONANGELI, F.; ZEMA, N.; PIACENTINI, M. **Phys. Rev. B** 37, 9036 (1988).
- [132] BORDAS, J.; ROBERTSON, J.; JAKOBSSON, A. **J. Phys. C** 11,2607 (1978).
- [133] KOWALCZYK, S. P.; LEY, L.; MCFLEELY, R.; SHIRLEY, D. A. **Solid State Commun.** 17, 463 (1975).
- [134] FARIAS, S. A. S.; MARTINS, J. B. L; **Chem.l Phys. Letters** 533 78–81 (2012).

-
- [135] HOJER, G; MEZA-HOJER, S.; HERNANDEZ DE PEDREDO, G. **Chem. Phys. Lett.** 37, 301 (1976).
- [136] HE, C.; GU, M. **Scripta Mater.** vol 54,1221 - 1225 (2006).
- [137] ZHOU, J.; RAY, A. K.; ZHAO, X. S. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46, 745-749 (2007).
- [138] CHEN, Y.; FANG, J.; LU, S. *et al.* **J. Mater. Chem. A**, 3 7413 (2015).
- [139] [12] FENGA, W.; FANGA, Z. **RSC Adv.**, 6, 15745 (2016).
- [140] HOU, D.; HU, Z.; WEN, Y. *et al.* **Chem. Phys.**, 15, 20698 (2013).
- [141] He, C.; GU, G. **Scr. Mater.** 54 1221 (2006).
- [142] MARINOVA, V.; HUEI, L. S.; CHUNG LIU, R.; HSU, K. Y. *Photorefractive Effect: Principles, Materials, and Near-Infrared Holography. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering.* p 1–20 (2016).

Apêndice A

O Laboratório Virtual

Os sistemas quânticos que foram investigados nessa teses de doutorado são complicados. Por isso, os computadores, dedicados a obtenção dos resultados apresentados nesse trabalho, precisam ser de alto poder de processamento. Basicamente, devem possuir bastante memória RAM e ter processadores rápidos, de última geração. presentes no Departamento da Física na Universidade Federal de Sergipe, que estão à disposição para equipe desse projeto são seguintes.

Os cálculos apresentados nessa tese utilizaram quatro máquinas distintas como poder computacional. A Tabela 2.1 apresenta algumas informações das configurações distintas para cada máquina utilizada nos cálculos.

Tabela A.1 – *Informações sobre a configuração das máquinas utilizadas para realizar os cálculos abordados nessa trabalho.*

Computador	Processador	Memória
Computador 1	Intel Core i7	32 Gb
Computador 2	Intel Core i7	32 Gb
Computador 3	Intel Core i7	16 Gb
Computador 4	Xeon quad-core "	16 Gb

Cálculos abordando células unitárias grandes e supercélulas requerem um poder computacional maior e, conseqüentemente, um tempo maior para execução. O tempo computacional utilizado em cada uma das etapas realizadas dos cálculos está distinguido na Tabela A.2.

Tabela A.2 – *Tempo computacional aproximado utilizado em cada etapa dos cálculos (para cada uma das estruturas) até que os resultados apresentados fossem obtidos. O tempo citado em*

"BMO" é equivalente ao tempo necessário utilizado em apenas uma das doze estruturas realizadas. (Opt. e Est. são abreviações de Optimização e Estrutura, respectivamente.

	Opt. Volumétrica	Opt. Estrutural	Est. Eletrônica (mBJ)	Óptica (mBJ)
MgB ₄ O ₇	CASTEP	30 dias	20 dias	3 dias
BMO	3 dias	1,5 meses	1,5 meses	7 dias

Cálculos utilizando RK_{max} demandam um menor esforço computacional (computadores com 8Gb de memória foram capazes de realizar os cálculos), mas devido ao tamanho das estruturas e idealizando maior precisão os cálculos foram realizados com um $RK_{max}=7$ e por isso necessitaram de máquinas com memórias superiores (16 Gb). As máquinas que possuíam 32 Gb de memória possibilitavam que dois cálculos fossem realizados simultaneamente. Apenas dessa maneira foi possível realizar o estudo do defeito antissítio (utilizando 12 estruturas diferentes dos cristais Silenitas) em tempo hábil para conclusão dessa tese de doutorado.

Apêndice B

Densidade de Estados dos BMO's perfeitos

As bandas referentes aos estados de valência e condução foram determinadas em um intervalo de energia de -30 a 20 eV, para a TDOS, e de -6 a 8 eV para a PDOS. O zero de energia é referente ao mais alto estado populado, chamado de nível de Fermi (E_F). A Figura B.1 apresenta as densidades totais de estados calculadas (TDOS) dos cristais silenitas: $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (M=Ge, Si e Ti).

As densidades totais de estados revelam similaridades entre os três casos apresentados. Para uma melhor discussão, a TDOS é separada em blocos numerados de 1 a 7. A região de valência é composta por 4 blocos, identificados de 1 a 4, e a região de condução composta por 3 blocos, de 5 a 7.

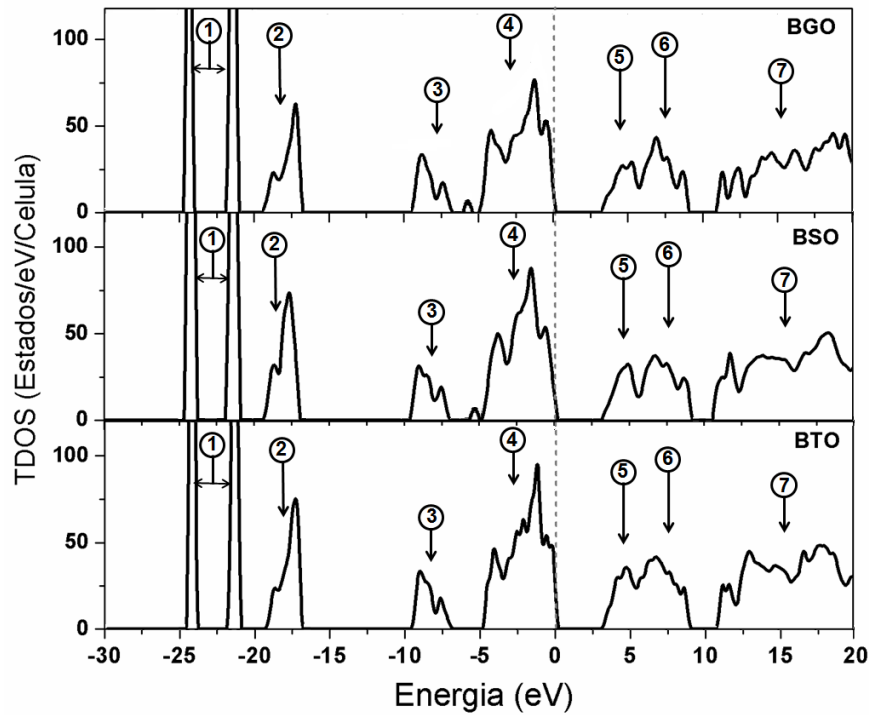
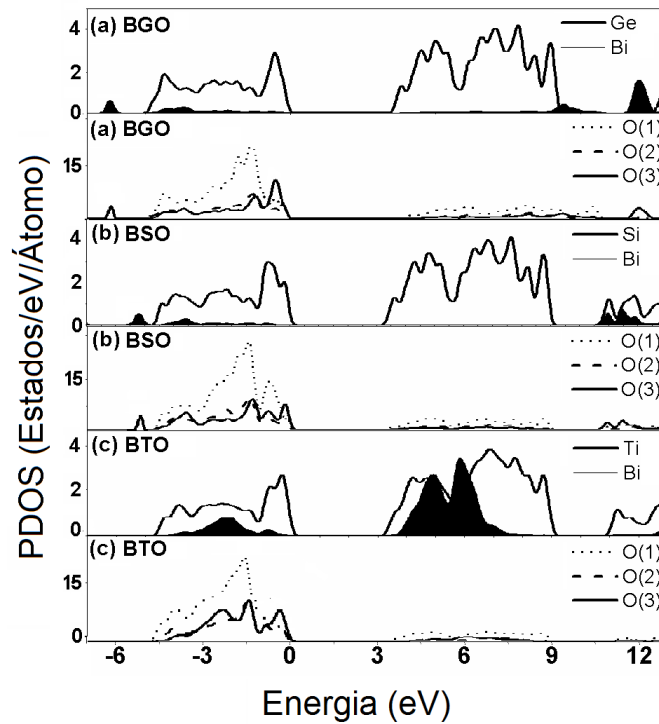


Figura B.1– Densidades de estados totais (TDOS) das silenitas BMO onde $M=Ge, Si, Ti$.

- Bloco 1** Na região de baixas energias, abaixo de -20 eV, os estados d do Bi são separados nas componentes $J = 3/2$ (esquerda) e $J = 5/2$ (direita), devido ao efeito da interação SO. A separação das componentes obtidas foi calculada no valor de $2,77$ eV e possui uma ótima concordância com a previsão de separação das componentes do Bi, no caso do BGO ($Bi_4Ge_34O_{12}$), prevista por [131] no o valor de 2.8 ± 0.1 eV e concorda com separações encontradas em outros compostos iônicos de Bi [132, 133].
- Bloco 2** Situado na região entre $-19,5$ e $-16,5$ eV, esse bloco é composto por estados s dos O e sua borda em $-16,5$ é composta dos estados relacionados ao átomo M. Estados p e d do Ge, s e p do Si e s e p do Ti.
- Bloco 3** Estados s dos Bi estão concentrados nessa banda isolada próximo a $-9,0$ eV em ambos os três cristais silenitas, similarmente aos compostos eulitinas $Bi_4M_3O_{12}$ (M: Ge, Si) [130].

Os blocos 1, 2 e 3 possuem um caráter orbital muito parecido nos três compostos, não apresentando assim diferenças significantes para os 3 casos. A origem da complexidade dos blocos 4 e 5 pode ser melhor analisada através da Figura 4.5. Figura B.1 – Densidades de estados parciais (PDOS) das silenitas BMO onde $M=Ge, Si, Ti$.



Bloco 4 Assim como Lima e Lalic [130] os cálculos DFT dessa tese apresentam os estados 2p do oxigênio localizados em na região acima de -6 eV. O pico isolado, e centrado em -6 eV, no caso do BGO, é composto por estados p do $O_{(3)}$ e s do Ge (estrutura tetragonal perfeita Ge–O). Para o caso do BSO, o pico referente aos estados s do Si e p do $O_{(3)}$ está localizado em -5,5 eV. Esse fato também foi observado por Farias e Martins [134] em um estudo das silenitas utilizando a DFT. Os átomos $O_{(3)}$ aqui apresentados possuem as mesmas densidades eletrônicas e contribuições na DOS, apesar de terem sido tratados como não equivalentes devido a abordagem da supercélula. O topo da banda de valência é dominado por estados 2p dos oxigênios $O_{(3)}$.

Acima do nível de Fermi tem-se a banda de condução. A banda de menor energia, blocos 5 e 6, encontra-se no intervalo de 3,41 a 9,09 eV para o BGO, 3,35 a 9,14 eV para o BSO e de 3,37 a 9,12 eV para o BTO.

Bloco 5 O bloco 5 é sutilmente dominado por estados 6p do Bi em todos os três casos. A referência [136] investigou os cristais BGO e BSO utilizando cálculos baseados em pseudopotenciais. Baseado nisso, o trabalho afirma que a banda de valência do BGO consiste, principalmente, de orbitais 2p do O e 6s do Bi. Já a banda de condução é consistida principalmente do orbital 6p do Bi. Os cálculos realizados nessa tese

confirmam esse caráter orbital e corrobora com os resultados obtidos por [120].

Bloco 6 O bloco 6 é composto com estados 6p do Bi nos três materiais. Para o caso do BTO, esse bloco contém significativa contribuição dos estados 3d do Ti, ao contrário dos casos do BGO e BSO. A contribuição do átomo de Ge aparece em 2 picos isolados em 8,5 e 11 eV, aproximadamente. Já para o átomo de Si os estados não populados aparecem apenas em energias mais altas, bloco 7.

Bloco 7 O bloco 7 apresenta similaridade nos três cristais silenitas. Esse caráter consiste em uma mistura de muitos estados e não podem ser atribuídos, claramente, a nenhum estado particular de nenhum dos átomos.

Apêndice C

Análise das ligações químicas em BMO's

Tabela C.1 — Cargas de Bader calculadas para todos os átomos das estruturas BGO, BSO e BTO puros, neutros, carregados positivamente e carregados negativamente.

Átomo	Cargas de Bader			
	BMO	BMO:Bi _M ⁰	BMO:Bi _M ⁺¹	BMO:Bi _M ⁻¹
BGO				
Bi ₍₁₎	2,0627	2,0529	2,0618	2,0394
Ge ₍₁₎	2,7393	2,7483	2,7457	2,7465
O ₍₁₎	-1,3444	-1,3350	-1,3378	-1,3403
O ₍₂₎	-1,3651	-1,3501	-1,3556	-1,3582
O ₍₃₎	-1,4729	-1,4714	-1,4697	-1,4778
Bi ₂	2,0621	2,0055	2,0616	1,9867
Ge ₍₂₎	2,7393	2,1603	2,5282	1,9091
O ₍₄₎	-1,3450	-1,3356	-1,3365	-1,3327
O ₍₅₎	-1,3450	-1,3713	1,3716	-1,3703
O ₍₆₎	-1,4720	-1,3060	-1,2432	-1,4157
BSO				
Bi ₍₁₎	2,0455	2,0479	2,0572	2,0384
Si ₍₁₎	3,4520	3,4547	3,4521	3,4537
O ₍₁₎	-1,3339	-1,3285	-1,3249	-1,3205
O ₍₂₎	-1,3582	-1,3542	-1,3549	-1,3523
O ₍₃₎	-1,6585	-1,6285	-1,6345	-1,6320
Bi ₍₂₎	2,0565	2,0093	2,0561	1,9981
Si ₍₂₎	3,4521	2,1823	2,4385	1,8972
O ₍₄₎	-1,3423	-1,3398	-1,3374	-1,3365
O ₍₅₎	-1,3558	-1,3616	1,3725	-1,3891
O ₍₆₎	-1,6549	-1,3115	-1,2613	-1,4089

Átomo	Cargas de Bader			
	BMO	BMO:Bi _M ⁰	BMO:Bi _M ⁺¹	BMO:Bi _M ⁻¹
	BTO			
Bi ₍₁₎	2,0510	2,0414	2,0489	2,0349
Ti ₍₁₎	2,1968	2,2078	2,2106	2,1989
O ₍₁₎	-1,3414	-1,3290	-1,3291	-1,3187
O ₍₂₎	-1,3624	-1,3622	-1,3632	-1,3639
O ₍₃₎	-1,3757	-1,3766	-1,3732	-1,3798
Bi ₍₂₎	2,0570	2,0089	2,0542	1,9938
Ti ₍₂₎	2,1968	2,1954	2,5837	1,9391
O ₍₄₎	-1,3411	-1,3274	-1,3377	-1,3339
O ₍₅₎	-1,3636	-1,3698	-1,3767	-1,3731
O ₍₆₎	-1,3758	-1,3139	-1,2534	-1,4029

Natureza das ligações Bi_M–O

Todos os parâmetros da matriz hessiana, obtida através da teoria de Bader, fornecem informações importantes que podem ser avaliadas. O laplaciano da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ possibilita mensurar a concentração (ou depleção) da carga local. Também permite traçar os efeitos das ligações químicas na densidade de carga total. A Tabela B.2 apresenta os valores do Laplaciano ($\nabla^2\rho$), densidade eletrônica (ρ) e a razão entre os autovalores da matriz hessiana ($|\lambda_1|/\lambda_3$) nos pontos críticos referentes as ligações que formam o grupo tetraédrico do átomo M (para o caso das silenitas perfeitas) e o Bi_M para os casos das silenitas com defeito do tipo antissítio. Também são especificadas as distâncias das ligações.

Os pontos críticos, obtidos através da análise de Bader, e apresentados na Tabela B.2, possuem valor negativo do laplaciano da densidade eletrônica. Isso significa que o vínculo entre os átomos M–O e Bi_M–O é classificado como ligação covalente. A natureza covalente dessas ligações químicas influenciam de maneira direta as propriedades magneto-ópticas nesses materiais. Para os casos das ligações Bi_M–O o laplaciano apresenta um caráter mais iônico quando comparados as ligações no sistema perfeito.

Os valores de λ mensuram o grau de contração da densidade eletrônica em determinada direção, perpendicular (λ_1) e paralela (λ_3). A Tabela B.2 apresenta também a razão desses autovalores. A região da ligação é dominada por autovalor negativo. Isso significa que a densidade eletrônica possui uma menor concentração em cada átomo. Logo, a razão $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$ também é classificada como de compartilhamento, típica de ligações covalentes.

Tabela C.2 – *Informações correspondentes a análise de Bader como o Laplaciano ($\nabla^2\rho$), densidade eletrônica (ρ) e a razão entre os autovalores da matriz hessiana ($|\lambda_1|/\lambda_3$) nos pontos críticos referentes e suas respectivas distâncias atômicas.*

Ligação	Distância (Å)	Pontos Críticos		
		$-\nabla^2\rho$	ρ	$ \lambda_1 /\lambda_3$
Perfeitos				
Ge ₍₂₎ -O ₍₆₎	1,800	13,927	0,948	1,2016
Si ₍₂₎ -O ₍₆₎	1,671	15,921	0,927	1,2031
Ti ₍₂₎ -O ₍₆₎	1,842	15,130	0,950	1,1900
BMO:Bi _M ⁰				
Bi _(Ge) -O ₍₆₎	2,122	7,965	0,728	1.2269
Bi _(Si) -O ₍₆₎	2,125	7,555	0,710	1,2214
Bi _(Ti) -O ₍₆₎	2,126	7,471	0,703	1.2216
BMO:Bi _M ⁺¹				
Bi _(Ge) -O ₍₆₎	2,017	8,770	0,893	1.2216
Bi _(Si) -O ₍₆₎	2,018	8,281	0,883	1,2151
Bi _(Ti) -O ₍₆₎	2,024	8,917	0,826	1,2425
BMO:Bi _M ⁻¹				
Bi _(Ge) -O ₍₆₎	2,257	6,083	0,537	1,2029
Bi _(Si) -O ₍₆₎	2,252	5,849	0,541	1.2030
Bi _(Ti) -O ₍₆₎	2,244	6,341	0,547	1.2038